

博士学位論文

イオン導電体における
イオンの拡散機構と熱的性質の研究

2011年1月

熊本大学大学院自然科学研究科 理学専攻

谷口 祥

はじめに

イオン導電体の応用として、固体燃料電池やセンサーが盛んに研究されている。またエネルギー関連材料としてだけでなく、新しい性質や機能をもった材料としてより高いイオン伝導度をもつ新規な物質が合成されてきている。一方、新規物質の構造の複雑化に伴い、物性やイオン伝導も多様なものが報告されている。しかしながら、イオン導電体の基礎物性の理解に関しては不明な点が多い。本研究の目的は、多様性の中で普遍的なものを探すと共に、物質中におけるイオン伝導のメカニズムや熱的挙動、また、イオンの振動状態や電子伝導特性との関係をミクロな観点から解明し、本質を探ることである。様々な物質における基礎物性を理解し、それを展開させることによってより複雑な系における物性の理解が期待できる。

2011年3月

熊本大学大学院自然科学研究科

谷口 祥

目次

第1章 概要

1.1. イオン導電体	1
1.1.1. イオン導電体とは	1
1.1.2. 超イオン導電体	1
1.1.3. 結晶中のイオン拡散	3
A. 拡散係数と活性化エネルギー	3
B. エントロピー	6
C. 自己拡散とトレーサー拡散	8
1.1.4. 低励起モード	9
1.2. ペロブスカイト化合物	11
1.2.1. ペロブスカイト型構造	11
1.2.2. ペロブスカイト型酸化物	12
1.2.3. トレランスファクター (t-factor)	14
1.2.4. 様々なイオン半径	14
1.2.5. ペロブスカイト構造の種類	15
A. III-III 型 : $A^{3+}B^{3+}O_3$ 化合物	15
B. II-IV 型 : $A^{2+}B^{4+}O_3$ 化合物	17
C. I-V 型 : $A^{1+}B^{5+}O_3$ 化合物	18
D. ABO_3 における価数と格子エネルギー	19
1.2.6. 複合ペロブスカイトと欠陥生成	21
1.2.7. ペロブスカイト関連構造	21
1.2.8. イオン導電性を示す化合物	23
1.2.9. 電子伝導性	24
A. 軌道の重なり方	25
B. 電氣的性質	27
C. 酸素分圧	28

1.2.10. ペロブスカイト化合物の様々な物性	29
A. 圧電性	29
B. リラクサー強誘電体	30
C. 強相関電子系	32
D. 磁気抵抗効果	32
E. ペロブスカイト型 Mn 酸化物	33
F. 3d 軌道の結晶場分裂	33
G. 巨大磁気抵抗効果	34
1.3. 固体の熱膨張.....	35
1.3.1. 熱膨張率の温度依存性	35
1.3.2. 熱膨張率と融点	35
1.4. 化学結合論	37
1.4.1. イオン性結合と共有性結合	38
1.5. 固体電解質型燃料電池.....	39
1.6. 熱電効果.....	40
1.6.1. 熱電現象とは	40
1.6.2. 熱電効果の応用	43
参考文献	48
第2章 ペロブスカイト型酸化物の熱膨張とイオン伝導	
～化学結合論の観点からのアプローチ～	
2.1. 背景	51
2.2. 理論	52
2.2.1. イオン度と共有性	52
2.2.2. 複合結晶の熱膨張率	53
2.3. 結果と考察	54
2.3.1. ペロブスカイト化合物のイオン度と熱膨張率の計算	54
2.3.2. イオン度の差とイオン伝導度および熱膨張率の実験値	56

目次

2.3.3. イオン度とトレランスファクター	59
2.3.4. イオン度と自由体積	59
2.3.5. ラマンおよび赤外吸収分光法	61
2.4. 章のまとめ	64
参考文献	65

第3章 イオン導電体における熱膨張とイオン伝導のモデル

3.1. 理論	67
3.1.1. 熱膨張率を決定している要因	67
3.1.2. モデル	68
3.2. 結果と考察	69
3.2.1. 実験結果との比較	69
3.2.2. 実験値の解析	70
3.3. 章のまとめ	73
参考文献	74

第4章 イオン導電体の輸送熱と活性化エネルギー

4.1. 背景	75
4.2. 理論	76
4.2.1. 輸送熱のモデル	76
4.2.2. 考察と理論的予測	80
4.3. 実験値との比較	82
4.3.1. Q/E_a とイオン伝導度	82
4.3.2. 輸送熱 Q とイオン拡散の活性化エネルギー E_a	83
4.3.3. Q/E_a の温度依存性	85
4.4. 章のまとめ	85
Appendix	86
参考文献	87

第5章 ペロブスカイト型酸化物のイオン伝導と電子伝導特性

5.1. 背景	89
5.2. 結果と考察	90
5.2.1. 電子の局在性・非局在性	90
5.2.2. 電子伝導特性とイオン伝導度	91
5.2.3. 電気伝導度と結晶構造	93
5.3. 章のまとめ	94
参考文献	95

第6章 総括

6.1. 本研究のまとめ	97
6.2. 今後の課題と展望	98

謝辞

第1章 概要

1.1. イオン導電体

1.1.1. イオン導電体とは

固体では通常、イオンや原子が骨格を形成し、電気伝導は電子や正孔（ホール）が担っている。電子や正孔という荷電粒子の代わりに、あるいはそれらと同時に、固体中のイオンが電荷を運ぶものがある。これをイオン導電体という。ただし、誘電体であるイオン結晶はもとより、共有結合している物質でも、融点近傍では多かれ少なかれイオン導電性を示すようになる。さらに、融点よりも遥かに低い温度で高いイオン伝導率を示す物質を特に、超イオン導電体と呼ぶ。これらは燃料電池やセンサー、光デバイスなどに利用されている。

1.1.2. 超イオン導電体

超イオン導電体 (superionic conductors) は、固体であるにも関わらず、その中をイオンが高速で移動し、熔融塩や電解質溶液と同程度のイオン伝導度を示す。一般的な目安として、伝導率が $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 以上となっているが、伝導率は温度に依存するため定量的な基準値はない。超イオン導電体は、①イオンが動きやすい特殊な構造を持っている、②イオン間およびイオンと格子の相互作用により、イオンが集団的に動く、③イオンが動くとき電子軌道の再編を行う、などの特徴を持っていることが、実験的、理論的に示されている。超イオン導電体として多くの物質が見出されており、次のように分類できる[1]。

(1) 銀, 銅のハライドおよびカルコゲナイドや AgI , CuI , Ag_2S , AgRb_4I_5 など.

高温側で大きい陽イオン導電性を示す. これらは一次の結晶相転移を示し, 高温相から α , β , γ 相という. 超イオン導電体の代表的物質の1つである AgI は 146°C の転移点以下では電気伝導度は非常に小さいが, この温度以上の α 相では, $1\sim 3\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ という非常に大きなイオン導電性を示す. しかし 550°C で融解して液体状態になると, イオン伝導度が減少する.

(2) ハロゲンイオン導電物質. CaF_2 , PbF_2 , SrF_2 , SrCl_2 など.

ショットキー型と呼ばれる非常に幅広い比熱異常を伴う二次相転移を示し, 低温 β 相でも温度上昇とともにハロゲンイオンによる伝導率が連続的に増大するが, 転移点より上の α 相では融点までの間にわずかに増えるにとどまる.

(3) 2次元的構造中をアルカリ陽イオンが動く $\text{Na-}\beta$ アルミナなど.

$n\text{A}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}$ ($\text{A} : \text{Al, Ga, Fe}$, $\text{B} : \text{Na, K, Rb, NH}_4, \text{Ag, Tl}$ 等) ($n = 5\sim 11$) の組成をもち, 六方晶の層状格子に配列した酸素イオンでつくる格子の層間面内 B イオンが2次元的に拡散する. 相転移は示さない. $\text{Na-}\beta$ アルミナの場合, 室温で $\sim 10^{-2}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, 400°C で $\sim 1\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ のイオン伝導度を示す.

(4) 高温で酸素陰イオンが移動しやすい $\text{CaO}\cdot\text{ZrO}_2$, イットリア安定化ジルコニア(YSZ)など.

$\text{CaO}\cdot\text{AO}$ ($\text{A} : \text{Zr, Hf, Th, Ce}$ 等) および $\text{ZrO}_2 \cdot \text{M}_2\text{O}_3$ ($\text{M} : \text{La, Sm, Y, Sc}$ 等) で, 原子価の異なる金属をドーピングすることにより, 酸素の空孔を安定化させて f.c.c. の CaF_2 構造となっている. 1000°C 付近で $10^{-1} \sim 10^{-2}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度の酸素イオン伝導度を示す.

この他, ホランダイト (1次元伝導体) やプロトン伝導体などがある. Ag_2S では, 銀イオンと電子が共に移動し, 超イオン導電体と半導体の2つの性質をもつ. これらの物質は, 混合伝導体とも呼ばれる. また, ガラスや高分子でも超イオン導電性を示す物質が見いだされ, 超イオン導電ガラス, 高分子固体電解質などと呼ばれる.

超イオン導電体では、固体中をイオンのように大きな粒子が液体中と同じように運動し拡散するので、その固体の構造には相当の乱れがある。この乱れは、格子欠陥による空間的な要素に加え、熱運動の異常性をともなった時間的なものにも起因するため、乱れた系の統計物理学的取り扱いでダイナミクスを調べなければならない。1990年頃まで、原子(イオン)の運動に伴う現象は、一部を除いて、古典粒子系の多体問題として取り扱われていた。その後、電子論的な考え方(例えば、結合揺らぎモデル[2])が導入され、様々な疑問への説明が試みられている。

超イオン導電体はなぜ比較的低温で大きなイオン導電性を示すのか、どんな構造的特徴があり、運動するイオン間や、可動イオンと格子を形成する異種イオンとの相互作用はどうなっているのか、また、それらにより運動するイオンはどのような機構で固体内を拡散するのかなどの課題を追求し、本質を探ることがイオン導電体の物性研究の目的である。

1.1.3. 結晶中のイオン拡散

A. 拡散係数と活性化エネルギー

イオン結晶内での可動イオンの運動は、ホッピングモデルから考えることができる。イオンが格子で作る周期的ポテンシャルの安定な位置から、隣接する安定位置へ飛び移ることによって拡散が起こる。その移動において、イオンはエネルギー障壁を飛び越えなければならない (Fig. 1.1.)。

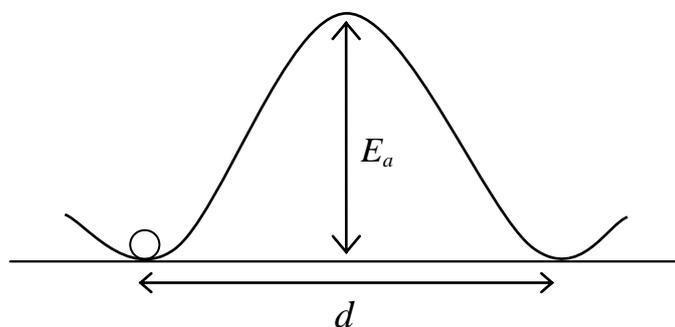


Fig. 1.1. イオン拡散の模式図

イオンの拡散係数は

$$D = \frac{1}{6} \nu d^2 \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right], \quad (1.1)$$

で与えられる[3,4]. ここで ν はイオンの振動数, d は跳躍距離, E_a は活性化エネルギー, R は気体定数である. $1/6$ は3次元の拡散に伴う定数である. E_a は, ポテンシャルの底にあるイオンがポテンシャル壁を乗り越える, あるいは活性化するために必要なエネルギーである. 報告されている“活性化エネルギー”のデータをみると, 実験や理論によって, E_a の表記は, ΔG であったり ΔH であったりする. 以下でこの違いについて述べる.

ギブスの自由エネルギー (Gibbs free energy) G

等温等圧条件下で仕事として, 自由に取り出し可能なエネルギー量である.

$$G = H - TS. \quad (1.2)$$

エンタルピー (Enthalpy) H

物質の発熱・吸熱挙動, および外部に対する仕事量にかかわる値である.

$$H = U + PV. \quad (1.3)$$

あるイオンが正規の位置から鞍点 (サドルポイント) へ移動する際に必要なエネルギーを ΔG とすると, ある温度で活性化される粒子の数は, $\exp[-\Delta G/k_b T]$ に比例する. しかし, 活性化されても空孔がなければそこには移れない. 隣のサイトが空孔である確率は, 結晶を考えた場合, 空孔の分率 N_v に等しい. 空孔には, 不純物によるものと熱平衡で現れるものがあるが, 高温で支配的となる後者は温度と共に増加する. 空孔量の温度依存性は次のように記述できる[3-5].

$$N_v = \exp\left[\frac{\Delta S}{R}\right] \cdot \exp\left[\frac{-\Delta H}{RT}\right]. \quad (1.4)$$

あるいは,

$$N_v = \exp\left[\frac{-\Delta G}{RT}\right], \quad (1.5)$$

と表すことが出来る．ここで， $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ であり，結晶中に空孔を導入するときの混合エントロピー以外の部分による過剰自由エネルギーである．

金の中の空孔の場合， ΔH_v は約 23.0 kcal/mol (空孔 1 個当たりでは約 1.0 eV) である．しばしば $N_v = \exp[-\Delta H_v/RT]$ と ΔS_v を含む項を除いて表現している例が見受けられるが，これは正しくない．ただし， ΔS_v はほとんどの場合わかっていない．ほんの少数の得られているデータは， $\exp[-\Delta S_v/R] \leq 10$ であることを示している[6]．よって，この項を無視しても良い近似が得られるのがしばしばである． $\Delta S_v \approx 0$ として $\Delta H_v \approx 23.0$ kcal/mole とすると，980°C で $N_v \approx 10^{-4}$ 程度となる．

上記の考察より，イオンがジャンプする頻度と直接関係がある拡散係数は，見かけの活性化エネルギー ΔH と関係し， $D = D_0 \exp[-\Delta H/RT]$ のように温度と共に変化することになる．

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S. \quad (1.6)$$

ΔH : 見かけの活性化エネルギー

ΔG : イオンを活性化するのに必要なエネルギー

$T\Delta S$: 空孔生成のための活性化エネルギー

逆に， D の変化を測定し RT の関数として表すことにより活性化エネルギー ΔH を求めることができる．イオンを活性化させるためのエネルギーを ΔG としたとき，そのイオンの拡散係数は次のようになる[3,4]．

$$D = \frac{1}{6} \nu d^2 \exp\left[\frac{\Delta S}{R}\right] \cdot \exp\left[\frac{-\Delta H}{RT}\right]. \quad (1.7)$$

式(1.7)より， D_0 に相当する部分は

$$D_0 = \frac{1}{6} \nu d^2 \exp\left[\frac{\Delta S}{R}\right], \quad (1.8)$$

であることがわかる．

B. エントロピー

エントロピー S とイオンの拡散については、ボルツマンの関係式

$$S = k_B \ln W(E), \quad (1.9)$$

によって熱力学的観点から考えることができる[7]. 式(1.9)は、ミクロな空孔とマクロなエントロピーをつなぐ式である. 空孔は欠陥のない格子に対して、物質の自由エネルギーを低下させるが、それは、空孔を生成したとき、空孔の可能な配置数、つまり状態数 W の増加 ($W_1 < W_2$) によりエントロピーが増加することを示している.

$$\Delta S = k_B \ln \frac{W_2}{W_1}. \quad (1.10)$$

これは、空孔を生成するためには $T\Delta S$ のエネルギーが必要であることと関係している.

固体中には、温度と共に増加する熱平衡と関係した欠陥に加えて、不純物による欠陥も存在する. この欠陥の数は温度によってあまり影響を受けないので、熱平衡によって現れる欠陥の数が少ない低温ではこの不純物による欠陥が支配的であると考えてよい. この場合には、活性化エネルギーは空孔生成のための活性化エネルギーを含まず、イオンの移動に要する活性化エネルギーのみを表していることになる. これに対し、高温になると上述のようにこのイオン移動の活性化エネルギーに加え空孔生成のための活性化エネルギーが入ってくるため、両者を比較することにより空孔生成のための活性化エネルギーを求めることができる.

例えば、Fig. 1.2.に示す NaCl の場合、低温では ΔH が 17.7 kcal/mol であるのに対し、高温では 41.5 kcal/mol となる. この差は、 Na^+ と Cl^- の 1 モルに相当するショットキー型空孔を生成するのに要する自由エネルギーの半分に相当し、ショットキー型空孔を生成するためのエネルギーは 47.5 kcal/mol (20.6 eV) となる[5].

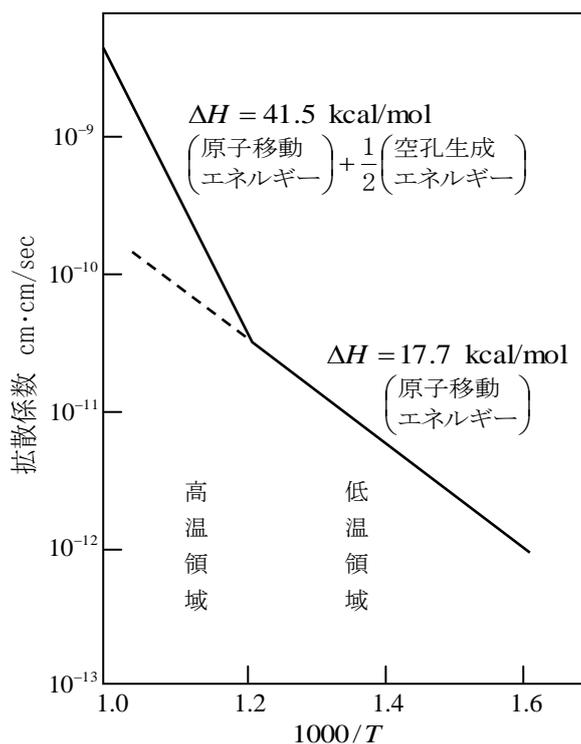


Fig. 1.2. NaCl 中の Na の移動に必要なエネルギーと、空孔生成に必要なエネルギー

温度が上昇すると、イオン空孔に加えて熱平衡によって現れる空孔が生成し始め、電気伝導度は急激に変わる。そこで、不純物濃度の異なる試料についていろいろな温度で電気伝導度を測定すると、空孔生成のための活性化エネルギー、原子移動の活性化エネルギー、空孔濃度、イオン移動度などを実験的に求めることができる。NaCl についてこのようにして求めた空孔生成の活性化エネルギーは 46.6 kcal/mol で、先ほどの拡散係数の測定から求めた値と良く一致している。

ここで、 ΔS に寄与する物理的要因について検討する。結晶のヘルムホルツの自由エネルギー F は

$$\Delta F = F - F^0 = -k_B T \sum_i \ln \left(1 - \exp \frac{h\nu_i}{k_B T} \right)^{-1}, \quad (1.11)$$

で表される。 i は結晶中の異なった振動数全てについて和がとられる。ある過程のエントロピー変化は、式(1.11)より次の熱力学関係式を用いて求めることができる。

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V. \quad (1.12)$$

デバイ温度よりもずっと高温では $h\nu_i \ll k_B T$ であるので、これら2つの式より

$$\Delta S = -k_B \sum_i \ln \frac{h\nu_i}{k_B T}, \quad (1.13)$$

が得られる。今、完全な結晶の振動数を ν_{i0} とし、点欠陥を導入したときの振動数を ν_{if} とすると、点欠陥が1個導入されたときのエントロピー変化は

$$\Delta S = -k_B \sum_i \ln \frac{\nu_{i0}}{\nu_{if}}, \quad (1.14)$$

となる。

式(1.14)の和は結晶全体の振動モードにわたってとるものとする。しかし実際には全てのモードにわたって解くことは困難であり、欠陥の最近接原子のみを含む部分でこの式を用いる。もしも含まれている欠陥が空孔である場合、空孔の側に原子を押し込むのに必要な力は、同様の変位を完全結晶中で起させる力よりも小さく、 $\nu_f < \nu_0$ となり、この領域での原子は $\Delta S > 0$ となるように寄与するだろう。逆に、欠陥が格子間原子の場合には、欠陥近郊の原子はずっと押し縮められており、 $\nu_f > \nu_0$ となって、 $\Delta S < 0$ となるはずである。

C. 自己拡散とトレーサー拡散

以上の議論は自己拡散 (Self diffusion)、言い換えれば、物質を構成しているイオンや分子そのものの拡散である。例えば、純粋な金属の結晶の中でも各原子はジャンプして移動するのであるが、そのままでは外部からみて拡散が起こったのかどうかを検出することができないので、拡散速度を知ることもできない。これを測定するためには、純金属の試料にその金属の放射性同位元素をメッキしたものを拡散処理 (適当な温度で所定時間保持) して、放射性同位元素が試料の中にどのように拡散侵入していくか、放射能を測定して調べればよい。放射性同位元素をトレーサーとして拡散を

調べるので、トレーサー拡散ともよばれる。自己拡散は拡散する原子に区別がないのを前提としているが、トレーサーはたとえ同位体であっても、異種イオンと判別される。 D とトレーサー拡散係数 D^* とは相関係数 η で次式のように関係づけられる[4]。

$$D^* = \eta \cdot D. \quad (1.15)$$

実質的には、 η はほぼ1に近い数値を示し、 D^* の値を D として考えて差し支えないことが多い。しかし、この違いを精密に考察することで、拡散機構の判定にもなることを注意しなければならない。

1.1.4. 低励起モード

イオンの拡散と格子振動の相互作用を調べるのに、中性子非弾性散乱測定により、フォノン分散関係の情報を取り出すことができる。一般には、干渉性の動的構造因子 $S(Q, \omega)$ において、運動量とエネルギーの双方の変化を調べ、相関関数 $G(r, t)$ についての情報を得る。しかし、 α -AgIのように非調和性の強いものは、フォノンの減衰も著しく、低いエネルギーにあるフォノン分岐の一部を除いて、はっきりした分極曲線は観測されない。Fig.1.3は、超イオン導電体の特徴を示すための概略図である。

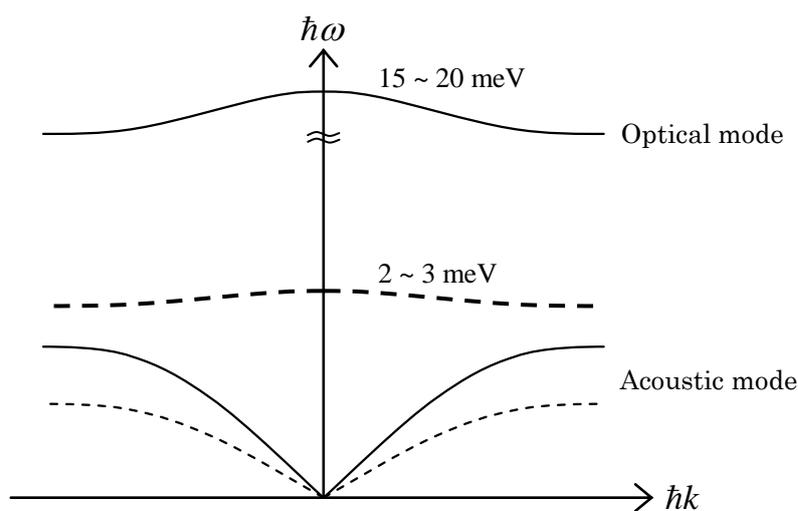


Fig. 1.3. イオン導電体の分散関係

通常、イオン結晶（実線）では $15 \sim 20 \text{ meV}$ 付近に光学モードが観測される。しかし、超イオン導電体（点線）は $2 \sim 3 \text{ meV}$ という低いエネルギーのところにも分散曲線が観測される[1]。これは、低励起モード（Low energy excitation）と呼ばれ、超イオン導電体のみでしか観測されない。

ブリューシュら[8]は、低励起モードの起源は光学モードの降下（減衰フォノンによるもの）であるという見方を示している。一方、イオンプラズマモデル[9]では、強く結びついたアニオンの枠内でカチオンが振動することによって、波数 k に依存しない曲線が $2 \sim 3 \text{ meV}$ に現れるという議論がなされており、実験ともよい一致を示している。

ここで、分散関係についてばね定数 h ($h_1 > h_2$) の大きさを用いて考える (Fig. 1.4.)。ばね定数 h_1 の分散曲線は、 h_2 に比べて傾き ($v = \Delta\omega/\Delta k$) が急である。ばね定数が高い物質では、結合力が強くポテンシャルエネルギーも大きいので原子は動きにくい。それに対してばね定数 h が小さい物質では、個々の粒子の束縛力が弱く、原子が動きやすい。振動数 ω との関係を見てみると、 h_2 の曲線は h_1 よりも下側に現れており、ばね定数が小さく非調和項の大きい物質は、 ω が小さい。このことは、多数のイオンが動く超イオン導電体と、低励起モードとのつながりを理解するのにも有用である。

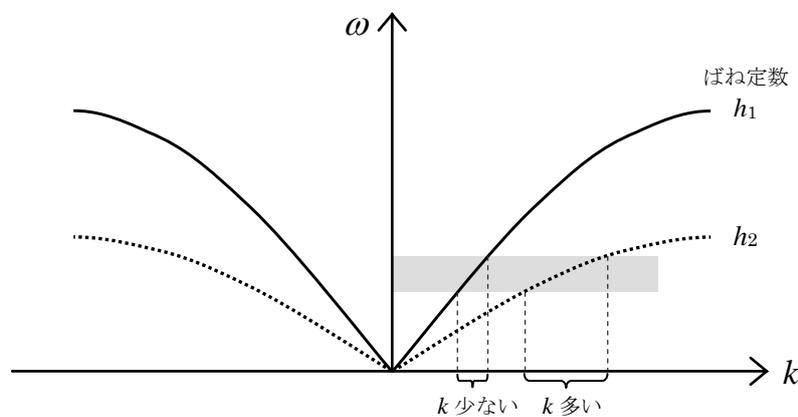


Fig. 1.4. 固体と液体の分散関係

さらに、同じ振動数領域（グレー）の中に含まれる波数の数をみると、 h_1 と比べ h_2 の方が多い。フォノン曲線が平坦であるということは、多くのフォノンモードが同程度のエネルギーを持つことに対応する。分散があまりないことから、このモードは局所運動、例えばアインシュタイン振動のような固有振動ではないかと考えられている。

そして低温の絶縁体相においてすでに高温相が超イオン導電相になること、すなわち温度が上がればイオンの拡散運動が起こることを示している。つまりこの低エネルギーモードの存在は、超イオン導電性を生ずる前駆現象と見ることができる。しかし、分散が全くないわけではないので、非対称ポテンシャル場での非調和熱振動について、弱いながらも周囲の格子との相互作用を考慮する必要がある。

1.2. ペロブスカイト化合物

1.2.1. ペロブスカイト型構造

一般に化学式が ABX_3 で表され、A, B は陽イオン（カチオン）、X は陰イオン（アニオン）から成る化合物のことをいう。A と X は同程度のイオン半径、B は A よりも小さなサイズを有し、A サイトと X サイトから構成される立方晶系単位格子の中で B が X_6 八面体の中心に位置するとき、ペロブスカイト構造 (Fig. 1.5.) をとりやすい。元々ペロブスカイトは天然鉱物 $CaTiO_3$ (灰チタン石) を指し、ロシアの鉱物学者 *Alekseovich von Perovski* にちなんで命名された。

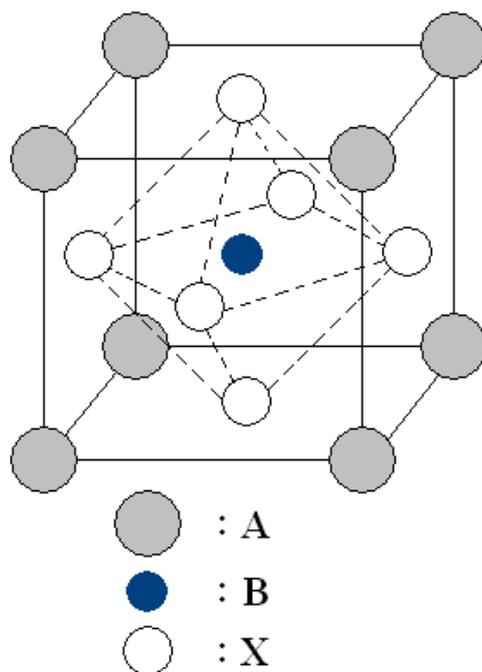


Fig. 1.5. 理想的なペロブスカイト構造

代表的な化合物は、 BaTiO_3 (チタン酸バリウム) などの酸化物であるが、 KFeF_3 , CsAuCl_3 などの化合物もペロブスカイト化合物の仲間である。また、これらの単純ペロブスカイト ABX_3 のほかに、欠陥ペロブスカイト、複合ペロブスカイトなどが存在し、組み合わせによって理論的には無数の化合物、固溶体が存在する。現在のところ合成の困難さや機能性の面から、現実にはおよそ数十の化合物しか利用されていないが、化学組成の多様性を反映して多種多様な構造や特性などの諸性質を有する。例えば、ペロブスカイト強誘電体 BaTiO_3 から作られる固溶体 ($\text{Ba}^{2+}_{1-x}\text{La}^{3+}_x$) ($\text{Ti}^{4+}_{1-x}\text{Ti}^{3+}_x$) O_3 は、電気的性質について導電性と誘電性 (絶縁性) が共存している。このように相反する機能を単一材料が併せ持つことは一見不可能なように考えられるが、チタン酸バリウムの Ba^{2+} を La^{3+} で一部置換することによって、導電性強誘電体の創製を実現できる。このように、ペロブスカイト化合物は機能性無機材料として大きな可能性を秘めている。

1.2.2. ペロブスカイト型酸化物

ペロブスカイト型酸化物は、セラミックスコンデンサ (例えば BaTiO_3 など) や圧電・焦電セラミックスの主要な材料 (例えば PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$) など) として知られているが、燃料電池用の高温型プロトン伝導性酸化物 (例えば SrCeO_3 , BaCeO_3 , CaZrO_3 , SrZrO_3 , BaZrO_3 など) としても注目されている。

理想的なペロブスカイト構造 ABO_3 では、A サイトのイオンは 12 個の O イオンに囲まれているので 12 配位、B サイトのイオンは 6 個の O イオンから囲まれているので 6 配位である。この B イオンが、 BO_6 八面体 (オクタヘドラ) の中心に位置するのが理想であるが、通常は大きな局所電場を受けて八面体の中心位置から変位している。この“A イオンのカゴ”の中で、温度や電場に応じて BO_6 オクタヘドラが適度に動くことによって様々な機能が発揮される。逆に、この A サイトのカゴが大きすぎると、 BO_6 オクタヘドラが変位しすぎて、機能が失われる。例えばチタン酸バリウム BaTiO_3 は室温で、約 1% 歪んでおり、約 1000~2000 という大きな比誘電率を示すが、チタン酸鉛は室温で約 6% 歪むため、約 400 程度の比誘電率しか示さない。これは TiO_6 オクタヘドラが Pb イオンのカゴの中で歪みすぎた結果といえる。

Table 1.1. に代表的なペロブスカイト化合物の結晶構造についてまとめた[10]. 表から分かるように, 室温で立方晶の構造をとるものは比較的少なく, 多くの化合物が正方晶, 斜方晶, 三方晶など, 立方格子から歪んだ構造をとる. その歪みの大きさとイオン半径との関係は次の 1.2.3. で述べる.

Table 1.1. 代表的なペロブスカイト化合物の結晶構造

組成	結晶系 (室温)	格子定数		
		a (Å)	b (Å)	c (Å)
NaTaO ₃	C	3.989	—	—
NaNbO ₃	C	3.949	—	—
BaMnO ₃	C	4.040	—	—
SrTiO ₃	C	3.904	—	—
KMnF ₃	C	4.189	—	—
KFeF ₃	C	4.121	—	—
BiAlO ₃	T	7.61	—	7.94
PbSnO ₃	T	7.86	—	8.13
BaTiO ₃	T	3.994	—	4.038
PbTiO ₃	T	3.899	—	4.153
LaAlO ₃	R	5.357	$\alpha = 60^{\circ}06'$	
LaNiO ₃	R	5.461	$\alpha = 60^{\circ}05'$	
BiFeO ₃	R	5.632	$\alpha = 59^{\circ}23'$	
KNbO ₃	R	4.016	$\alpha = 89^{\circ}50'$	
GaFeO ₃	O	5.364	5.616	7.668
YFeO ₃	O	5.283	5.592	7.603
NdGaO ₃	O	5.426	5.502	7.706
CaTiO ₃	O	5.381	5.443	7.645
NaMgF ₃	O	5.363	5.503	7.676

T (正方晶, tetragonal), R (三方晶, rhombohedral), C (立方晶, cubic), O (斜方晶, orthorhombic), H (六方晶, hexagonal)

1.2.3. トレランスファクター (t-factor)

一般に、ペロブスカイト構造が生成するには、以下に示されるトレランスファクター t (Tolerance factor, 許容係数, 寛容性因子, 騒乱因子とも呼ばれる) の値が $0.75 < t < 1.1$ の範囲で成立する必要があることが経験的に知られている[11]. 理想的には $t=1$ である.

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}. \quad (1.16)$$

ここで, r_A, r_B, r_O はそれぞれ A サイト, B サイト, O サイトのイオン半径である. $t=0.9 \sim 1.1$ は立方型ペロブスカイト構造, $t=0.75 \sim 0.9$ は斜方晶, 単斜晶, 正方晶, $t=0.75$ 以下では, 歪み過ぎてイルメナイト構造という別の結晶構造をとるとされる. ここで使われるイオン半径は Shannon [12] のものが広く使用されている. ただし, ペロブスカイトは完全なイオン結晶とはいえないので, イオン半径に基づいているトレランスファクター t は単なる目安である. また, t の 1 からのずれは, 温度や圧力, 薄膜なら基板の格子定数に依存して変化することに注意しなければならない. 大部分のペロブスカイト化合物は, 室温では理想的な立方晶構造からわずかに歪んだ構造をしており, この適度な歪み, いわゆる構造の非対称性が, ペロブスカイト型化合物が様々な機能を生み出す原因となっている.

1.2.4. 様々なイオン半径

イオン半径に関して, 大別して以下のような3種類が提案されている.

(1) Goldschmidt のイオン半径 [11]

単純な構造を持つ酸化物とフッ化物に対して X 線回折測定を行い, 実測値から求めたイオンのサイズ.

(2) Pauling のイオン半径 [13]

イオン半径を有効核電荷の増大と関係づけ, その値を量子力学的に計算したもの.

(3) Shannon のイオン半径 [12,14]

多数の同型化合物の実測した単位格子体積がイオン半径の 3 乗に比例する関係と, イオン半径が配位数に依存することを考慮して, 配位数別に区別して表現したサイズ.

1.2.5. ペロブスカイト構造の種類

ペロブスカイト構造あるいはペロブスカイト関連構造をとりやすいのは、 ABX_3 のAサイトにアルカリ土類金属、アルカリ金属または希土類金属、Xサイトに酸素、フッ素、塩素などが占有する場合である。Bイオンには遷移金属が入りやすいが、Bイオンの大きさ以外にAやXの電荷にも依存しており、その種類は広い。単純 ABO_3 や複合化合物 $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$ において、AおよびBには、



といった元素が入ることが知られている。上述のとおり、 ABO_3 という一般式で表される単純ペロブスカイト構造でも、各イオンの価数によって様々なバリエーションが存在する。

以下のA~Cに、AイオンとBイオンの原子価を足して平均で3価になるような組み合わせ、 $A^{3+}B^{3+}O_3$ 、 $A^{2+}B^{4+}O_3$ 、 $A^{1+}B^{5+}O_3$ 、をイオン半径やトレランスファクターの変化に注目して紹介する。

A. III-III型： $A^{3+}B^{3+}O_3$ 化合物

例として BiFeO_3 を挙げる。この場合、Aサイトは Bi^{3+} イオン、Bサイトは Fe^{3+} イオンである。合成が可能かどうかは不明だが、この拡張形として以下のようなものが考えられる。



以下、Table 1.2.に $A^{3+}\text{Sc}^{3+}\text{O}_3$ のAサイトに様々なイオンを入れた場合のトレランスファクターの変化と、Fig. 1.6.に $A^{3+}B^{3+}\text{O}_3$ 型化合物の結晶系と A^{3+} および B^{3+} のイオン半径[15]を示す。

Table 1.2. $A^{3+}Sc^{3+}O_3$ 型ペロブスカイトにおいて A イオンを換えた場合のトレランスファクターの変化

A サイトイオン +3 価で 12 配位	12 配位イオン半径 [nm] (Shannon)	計算された t-factor
Fe^{3+} (Low-spin)	0.055	0.644
Fe^{3+} (High-spin)	0.064	0.674
Co^{3+} (Low-spin)	0.052	0.634
Co^{3+} (High-spin)	0.061	0.664
Gd^{3+}	0.094	0.773
Pu^{3+}	0.100	0.793
Ce^{3+}	0.101	0.796
Bi^{3+}	0.102	0.800
La^{3+}	0.132	0.899

参考 : Sc^{3+} 6 配位でのイオン半径 0.074 nm
 O^{2-} 6 配位でのイオン半径 0.140 nm

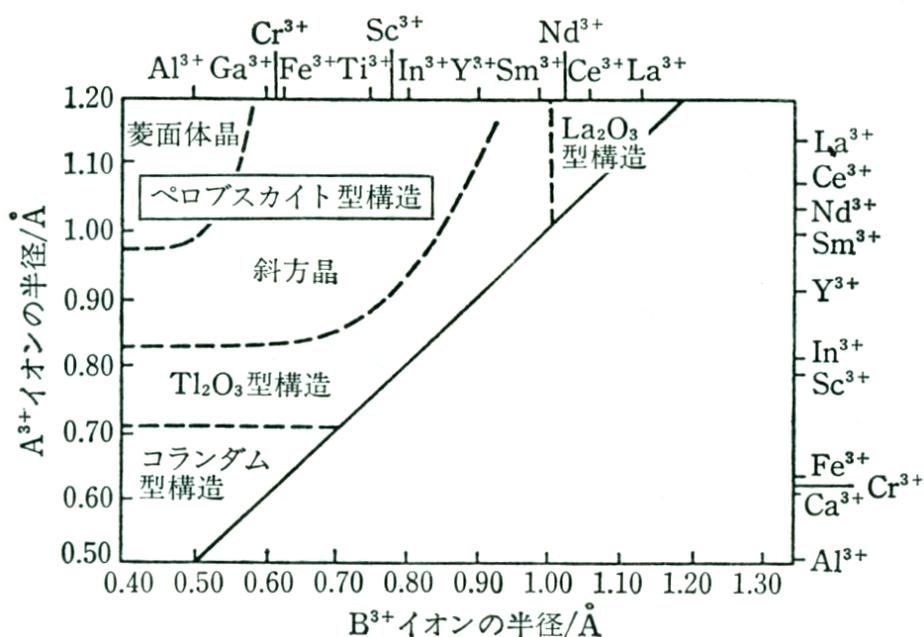


Fig. 1.6. ペロブスカイト型 $A^{3+}B^{3+}O_3$ 化合物の結晶系と A^{3+} および B^{3+} のイオン半径

B. II-IV 型 : $A^{2+}B^{4+}O_3$ 化合物

チタン酸バリウム $BaTiO_3$ が最も有名であり、単位格子当たり A サイトには Ba^{2+} イオン, B サイトには Ti^{4+} イオンが占有する. O^{2-} は 3 個で 6 なので, 電荷の数が合う. この他, 拡張形として A イオンか B イオンまたは A と B の両方を, 同じ電荷を持つイオンで置換した以下のような固溶体がある.

$(Sr_{1-x}Ba_x)TiO_3$: A サイトは Sr^{2+} , Ba^{2+} , B サイトは Ti^{4+} . A サイトのみ置換.

PZT: $PbZrO_3$ と $PbTiO_3$ の固溶体で, $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ($x = 0 \sim 1$) と表される.

ここで A サイトは Pb^{2+} , B サイトは Zr^{4+} , Ti^{4+} . B サイトのみ置換.

PBZT: PZT における Pb^{2+} を Ba^{2+} で置換する場合, $(Pb_{1-x}Ba_x)(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$

($x = 0 \sim 1$, $y = 0 \sim 1$) と表される. ここで A サイトは Pb^{2+} , Ba^{2+} , B サイトは Zr^{4+} , Ti^{4+} である.

Table 1.3. に $A^{2+}TiO_3$ の A イオンが換わった場合のトレランスファクターの変化, また Fig. 1.7. に $A^{2+}B^{4+}O_3$ 型化合物の結晶系と A^{2+} および B^{4+} のイオン半径[15]を示す.

Table 1.3. $A^{2+}TiO_3$ 型ペロブスカイトにおいて A^{2+} イオンを換えた場合のトレランスファクターの変化

+2 価で 12 配位 A サイトイオン	12 配位のイオン半径 [nm] (Shannon)	計算された t-factor
Cd^{2+} : $CdTiO_3$ (イルメナイト構造, 室温で斜方晶)	0.107	0.8712
Ca^{2+} : $CaTiO_3$ (室温で斜方晶, $GdFeO_3$ 型化合物)	0.135	0.9700
Sr^{2+} : $SrTiO_3$ (室温で立方晶)	0.140	0.9877
Pb^{2+} : $PbTiO_3$ (室温で正方晶 $c/a=1.06$)	0.149	1.0194
Ba^{2+} : $BaTiO_3$ (室温で正方晶, 393K 以上で立方晶)	0.161	1.0617

O^{2-} のイオン半径 (Shannon)

2 配位 0.135 nm, 3 配位 0.136 nm, 4 配位 0.138 nm, 6 配位 0.140 nm, 8 配位 0.142nm

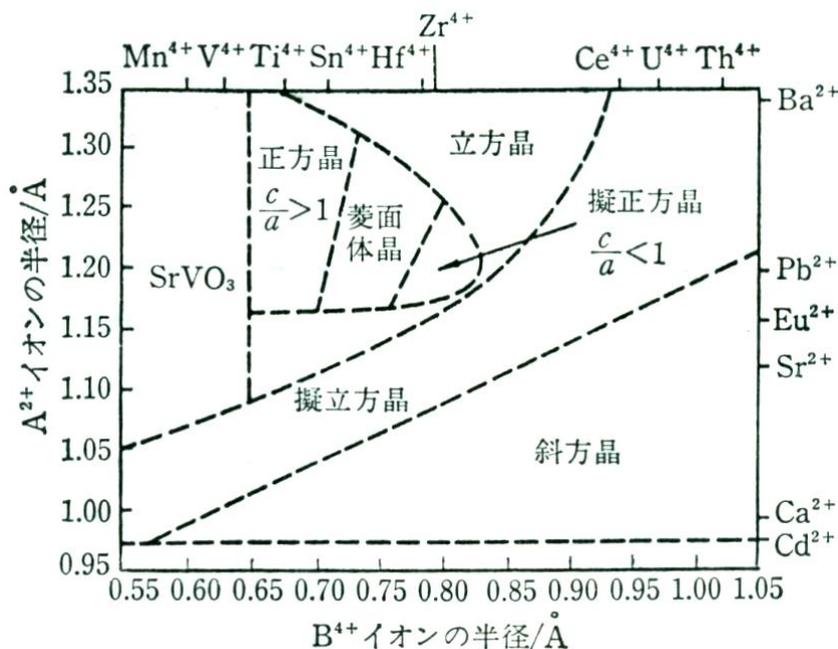


Fig. 1.7. ペロブスカイト型 $A^{2+}B^{4+}O_3$ 化合物の結晶系と A^{2+} および B^{4+} のイオン半径

C. I-V 型 : $A^{1+}B^{5+}O_3$ 化合物

$KNbO_3$ が ($LaAlO_3$ 型化合物) 有名であり, この場合, A サイトは K^+ , B サイトは Nb^{5+} イオンである. ちなみに, $LiNbO_3$ は, Li^+ イオンが小さすぎるのでイルメナイト構造をとる.

イルメナイト (Ilmenite) $FeTiO_3$ 型の結晶構造はコランダム型の変形として理解される. 2つのカチオンの配置はランダムではなく, Fe^{2+} と Ti^{4+} は最密充填の方向に一層ずつ交互に入っている. この構造をとる化合物に $FeTiO_3, MgTiO_3, CoTiO_3, NiTiO_3, CdTiO_3$ などがあり, いずれのカチオンも 6 配位で安定であるが, イオン半径が大きくなって 6 配位が不安定になると, 配位数が 12 のペロブスカイト構造をとるようになる. 特に $LiNbO_3, LiTaO_3$ などはイルメナイト構造として強誘電性を示すことで知られている.

$(K_{1-x}Na_x)NbO_3$: A サイトを Na^+ で置換

$K(Nb_{1-x}Ta_x)O_3$: B サイトを Ta^{5+} で置換

$(K_{1-x}Na_x)(Nb_{1-y}Ta_y)O_3$: A と B サイトを Na^+ と Ta^{5+} で置換

Table 1.4. に A^+NbO_3 の A イオンを換えた場合のトレランスファクターの変化を示す.

Table 1.4. A^+NbO_3 型ペロブスカイトにおいて A イオンが換わった場合のトレランスファクターの変化

+1 価で 12 配位 A サイトイオン	12 配位イオン半径 [nm] (Shannon)	計算された t-factor
Li ⁺ (4 配位と 6 配位のみ, LiNbO ₃ はイルメナイト構造)	4 配位=0.059 6 配位=0.076	0.690 0.749
Na ⁺ (4 配位と 6 配位のみ)	4 配位=0.099 6 配位=0.102	0.828 0.839
K ⁺ : KNbO ₃	6 配位=0.138	0.964
Rb ⁺ : RbNbO ₃	0.172	1.081
Tl ⁺ : TlNbO ₃	0.176	1.095
Cs ⁺ : CsNbO ₃	0.188	1.137
Ag ⁺ : AgNbO ₃ (6 配位のみ)	6 配位=0.115	0.884

参考 : Nb⁵⁺ 6 配位でのイオン半径 0.064 nm
O²⁻ 6 配位でのイオン半径 0.140 nm

D. ABO_3 における価数と格子エネルギー

IV-II型 $A^{4+}B^{2+}O_3$ と V-I型 $A^{5+}B^{1+}O_3$ という組み合わせの酸化物は報告されていない。このような化合物は存在しないのであろうか。この疑問に関して、静電ポテンシャルの観点から議論がなされている。吉村らは、様々な結晶の格子サイトにおける格子エネルギーと格子自己ポテンシャルを計算し、カチオンの価数の安定性、また価数とポテンシャルとの関係を示している[16, 17]。

Fig. 1.8.に、 ABO_3 におけるカチオン A と B の価数が格子ポテンシャルに与える影響を示す [16]。図の ϕ_A と ϕ_B はそれぞれ A 及び B イオンのポテンシャルで、負の値 ($\phi_B < \phi_A < 0$)をとる。各イオンは理想的なペロブスカイト型結晶の位置を占める。

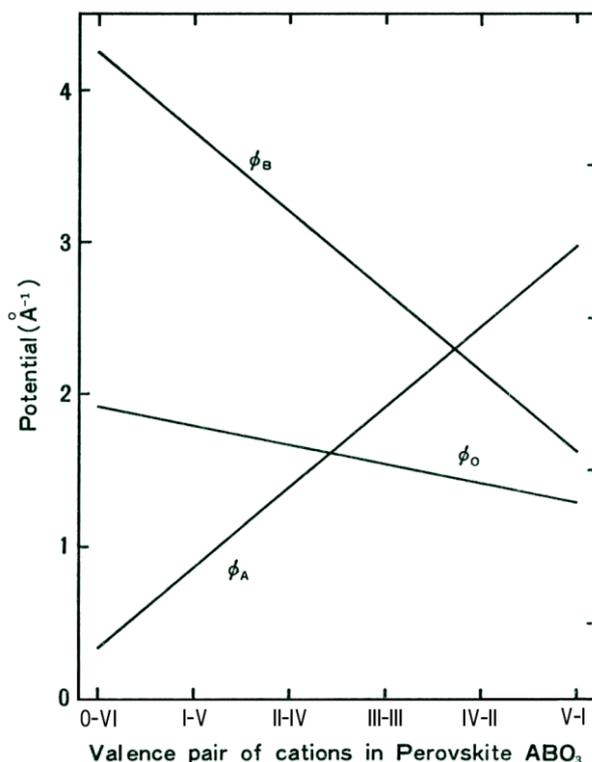


Fig. 1.8. カチオンの価数と格子自己ポテンシャル

Fig. 1.8.から、A サイトのポテンシャル ϕ_A とO サイトのポテンシャル ϕ_O は、カチオンの価数 (0-VI, I-V, II-IV, III-III) に伴って増加している。一方、B サイトのポテンシャル ϕ_B は減少していることが分かる。これは、0-VI 型よりも、III-III 型ペロブスカイトの方が酸素を容易に取り除くことができることを示している。また、A サイトのポテンシャルはB サイトよりも弱く、A サイトの価数が増加するに従ってそのポテンシャルは減少する。A イオンがペロブスカイト型化合物の全格子エネルギーに及ぼす影響が小さいことは、格子欠陥がB サイトよりA サイトに生じやすいことを示唆している。A サイトに欠陥ができると、同時にB サイトイオンの価数が増加し、全体の電気的中性を保つ。

ペロブスカイト型化合物は、B サイトの格子エネルギーが他に比べ大きい、言い換えれば価数が大きいことによって、全体の構造が安定化している。B の価数がA サイトよりも小さくなると、ペロブスカイト構造を保てなくなる。これは Fig. 1.8.において、カチオンの価数 III-III と IV-II の間で ϕ_A と ϕ_B が交差していることから理解できる。

1.2.6. 複合ペロブスカイトと欠陥生成

ペロブスカイト構造については、 BaTiO_3 のような典型的な構造の他に、構成元素の電荷の条件が合えば、場合によっては複雑なペロブスカイトが生成することが知られている。このような化合物は、複合ペロブスカイト (complex perovskite) と呼ばれる。これまで述べてきたように、ペロブスカイト構造は、組成に関する自由度が高いことが大きな特徴である。様々な元素の組み合わせにより合成できるので、その化合物の種類とそれらの物性は多種多様である。

しかしながら、同価でない陽イオンで置換して化合物を作ろうとすると、次のようなことが起こる。1つは、陽イオンの原子価が変化し、電子や正孔などの電子的欠陥 (electronic defects) が生じる。このとき、電子または正孔は結晶中を移動するため、結晶は半導体的な電気伝導を示す。また、陽イオンまたは酸素イオンが抜けてイオン欠陥 (ionic defects) が生じる場合もある。固体内では正の電荷と負の電荷の数が等しく、これらの点欠陥の濃度は結晶全体の電気的中性を相互に保ちながら変化する。

ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 は、このような電荷のバランスだけでなく、合成時の酸素雰囲気調節によって酸素欠損が生じやすく、 $\text{ABO}_{3-\delta}$ と表される。ここで δ は酸素の欠損量を表す。 SrFeO_3 は、化学量論的な組成の場合 ($\delta=0$)、Fe イオンは全て4価であるが、酸素欠損があると Fe^{4+} および Fe^{3+} が共存する。また、 LaCoO_3 の A サイトの La^{3+} の一部を Sr^{2+} で置換した化合物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ においても Co^{4+} と Co^{3+} が共存する。このような状態を、混合原子価という[10]。

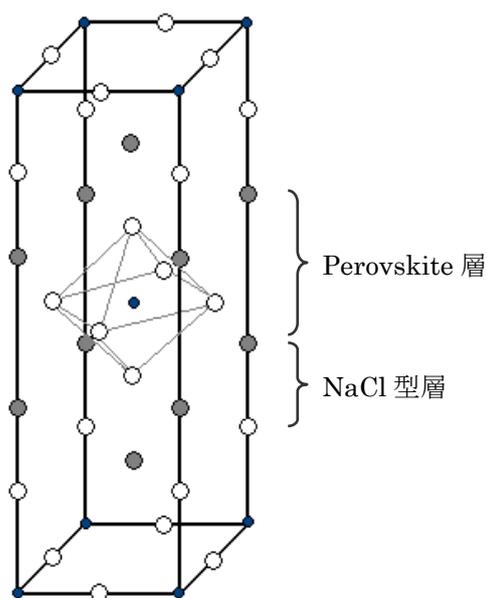
1.2.7. ペロブスカイト関連構造

A サイトあるいは B サイトのイオンをそれぞれ置換して、複数の A または B イオンを含む化合物を得るには、置換しようとするイオンのイオン半径と近く、イオンの電子配置が似ていて、同じ配位数をとることが重要である。そうでない場合には、置換イオンの量がある限度を超えると、ペロブスカイト構造とは異なる結晶を作るようになり、結晶はペロブスカイトと他の構造のものが混合したものになる。

例えば、2種類の B イオンを含む $A_2B'B''X_6$ は、 $(NH_4)_3FeF_6$ 型構造をとることが多い。この構造では、 NH_4 の $2/3$ が 12 配位席、残りの $1/3$ が 6 配位席を占め、 $(NH_4)F_6$ 八面体と FeF_6 八面体が互いに頂点共有しながら交互に配列する。このような B' と B'' イオンの八面体サイトでの規則配列は B' だけからなる (111) 面と、B'' のみの (111) 面が $\langle 111 \rangle$ 方向に沿って交互に積層した構造としてとらえることが出来る。同様に、 $A_3B'_2B''X_9$ という組成の構造は、2枚の B'(111)面と1枚の B''(111)面との規則的な積層構造であり、一般的に $Ba_3Ta_2SrO_9$ 型と呼ばれる。一方、2つの B イオンの電荷の差が小さくなると、B' と B'' が八面体サイトに統計的に分布しやすくなる。電荷が等しく、イオン半径も近い場合 (Ti と Zr, Co と Mn など)、無秩序型のイオン分布をとり、しかも幅広い組成範囲の $AB'_{1-x}B''_xO_3$ 化合物が生成する。しかし、このような場合でも B' と B'' の差は格子の歪みや局所構造の組成依存性に現れる。

2種類の A イオンを含む化合物も数多く知られている。典型例である $A'A''_3B_4O_{12}$ (A' : Na, Ca など, A'' : Cu^{2+} , Mn^{3+} などヤーンテラー効果を示すイオン) では、A' イオンは 12 個の酸化物イオンでかなり対称性よく配位されるが、A'' イオンに配位する酸化物イオンは大きく歪む。また、ペロブスカイト関連化合物である $YBa_2Cu_3O_7$ は Y と Ba との c 軸に沿った規則配列をとる。この構造では、Y のみの層が CuO_2 層で挟まれ、 CuO_2 層の Cu の頂点酸素の 1 つが取れて 5 配位となる。

上で述べたいいくつかの例の他に、高温超伝導酸化物 $La_{1-x}Sr_xCuO_4$ を始めとして、ペロブスカイト型格子を基本とする構造単位の間種々の中間層を挿入した層状化合物の探索、合成が活発に行われている。Fig. 1.9. に示すように、代表的なタイプであるペロブスカイト型銅フッ化物 K_2NiF_4 型構造は、 A_2BO_4 という一般式で表され、ペロブスカイト型の ABO_3 格子と岩塩型構造 AO 層を c 軸方向に交互に積み重ねた層状構造をとる。 NiF_6 八面体が頂点共有で c 面に平行に連結する点は、ペロブスカイト型と同じであるが、c 軸に沿っては岩塩型格子と呼ばれる KF 層が挿入されるため 2 次元的な性質をもち、 K^+ に配位する F^- は 9 個である。

Fig. 1.9. K_2NiF_4 型構造

1.2.8. イオン導電性を示す化合物

様々な ABO_3 酸化物のほか、ある種のハロゲン化物や硫化ハロゲン化物もイオン導電性を示すペロブスカイト型化合物として知られている。伝導イオン種は、酸化物イオンやハロゲン化物イオンのようなアニオンのほか、A サイトを占めるカチオンや、元の構成成分にはない水素が侵入してプロトンが伝導するものもある。これらのペロブスカイト酸化物が固体電解質といわれるほどの高いイオン伝導度（大体 10^{-6} cm^{-1} 以上）を示すためには、多くの場合、数百°Cの高温が必要である。また、温度や雰囲気などの条件によって、かなりの電子伝導度を伴う場合がある。

以下に、イオン導電性を示すペロブスカイト型化合物の例を挙げる。

(1) 酸化物イオン伝導

$LaGaO_3$ (Lanthanum gallate : また $LaGaO_3$ をベースにカチオン A, B の一部をそれぞれ Sr や Mg で置換したもの), $LaScO_3$ (Lanthanum scandate), $La_{1-x}Sr_xBO_{3-\delta}$ (B=Mn, Cr) など。この他、イットリア安定化ジルコニア (YSZ : 螢石型構造), $Ba_2In_2O_5$ (Barium indate : ブラウンミラーライト型構造)。

(2) ハロゲン化物イオン伝導

CsPbCl_3 , CsPbBr_3 は, 500°C で 10^{-3}Scm^{-1} 程度の伝導率をもつハロゲン化物イオン導電体である. また, KCaF_3 の F の一部を酸化物イオンに置き換えると 400°C 以下の低温領域でフッ化物イオンの動きが大きくなることが報告されている.

(3) プロトン伝導

SrCeO_3 系, BaCeO_3 系 (Ce を Yb や Sc, Y, Dy などの希土類で一部置換したもの) が代表的な化合物である. しかし, これらは二酸化炭素と反応して分解してしまうため, Ce の代わりに Zr を用いた SrZrO_3 系 CaZrO_3 系 (Zr の一部を In, Sc, Y 等で置換) も研究されている. さらに, リン酸塩など, 新しいプロトン導電性電解質材料も開発されている.

(4) リチウムイオン伝導

A サイトの $1/3$ が欠損している $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 酸化物の一部に, Li を導入するとこれが可動イオンとなり高いリチウムイオン導電性を示すようになる. $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ のほか, A = Pr, Nd, Sm などの軽希土類の場合にもリチウムイオンが伝導する.

(5) 銀イオン伝導

ヨウ化硫化銀 Ag_3SI は室温で 10^{-2}Scm^{-1} という高い銀イオン伝導度を示す. Ag_3SI は $\alpha (> 519\text{K})$, $\beta (519 \sim 157\text{K})$, $\gamma (< 157\text{K})$ の相をとり, β 及び γ 相はアンチペロブスカイト構造 (ABO_3 の A, B サイトにアニオン, O サイトにカチオン) をとる.

1.2.9. 電子伝導性

Fe, Mn, Cr などの遷移金属イオンを含むペロブスカイト型酸化物は, 半導体的あるいは金属的な電気伝導を示す. このような性質は, 化合物中の陽イオンと酸素イオンの軌道の重なり方と密接に関係している. ペロブスカイト型化合物の電気伝導性を理解するためには, 正八面体の中心にある遷移金属イオンの d 電子の軌道について検討する必要がある. スピンについては 1.2.10. 項で述べる.

A. 軌道の重なり方

遷移金属イオンに含まれる 5 つの d 軌道は、八面体結晶場中では縮退がとけ 3 重項の t_{2g} 準位と 2 重項の e_g 準位に分離する。 e_g 軌道の電荷密度は、x, y, z 軸方向に広がり、陰イオンと反発するため不安定である。一方、 t_{2g} 軌道は軸間に広がっており安定している。 Fig. 1.10. は遷移金属イオンを含む NaCl 型構造の 100 面を表す[18]。陽イオンの e_g 軌道は陰イオンの p_π 軌道と直交しているのので、陰イオンの s および p_σ 軌道との間で共有結合（ σ 結合）が生じる。一方、陽イオンの t_{2g} 軌道は陰イオンの p_π 軌道との間で共有結合（ π 結合）をつくる。

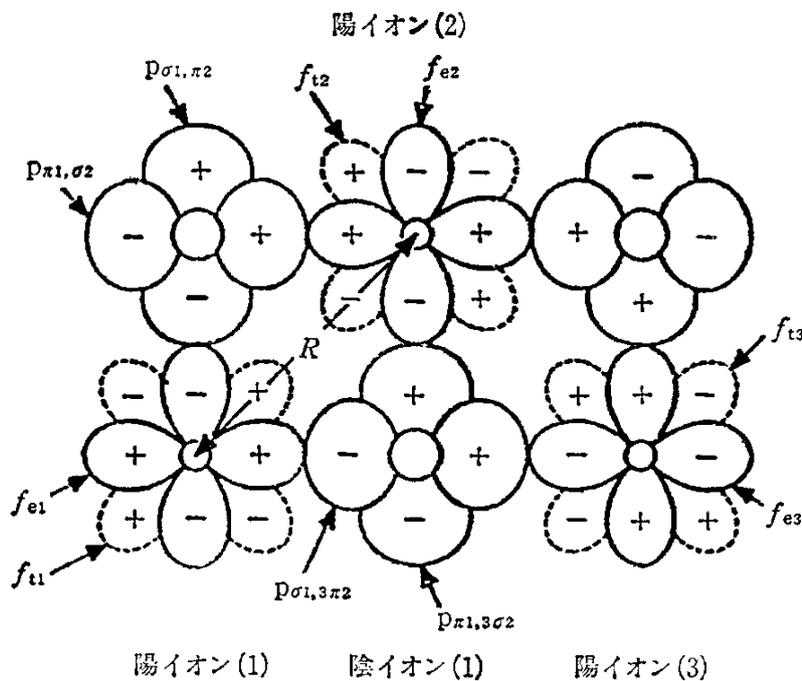


Fig. 1.10. NaCl 型構造の 100 面における遷移金属イオンと陰イオンの電子軌道

結晶場における e_g および t_{2g} の分子軌道はそれぞれ次のように表される。 [18]

$$\Psi_e = N_\sigma (f_e + \lambda_\sigma \varphi_\sigma), \quad (1.17a)$$

$$\Psi_t = N_\pi (f_t + \lambda_\pi \varphi_\pi + \lambda_c \varphi_c). \quad (1.17b)$$

ここで、 f_e, f_t は陽イオンの e_g および t_{2g} 軌道、 $\varphi_\sigma, \varphi_\pi, \varphi_c$ は陰イオンの p 軌道および隣接する陰イオンの s および p 軌道、 N_σ, N_π は規格化定数、 $\lambda_\sigma, \lambda_\pi, \lambda_c$ は共有結合性のパラメータである。

遷移金属イオン中の d 電子が結晶全体に広がる傾向にある場合、d 電子は非局在化しているといい、その化合物は金属的な電気伝導を示す。d 電子がそれぞれの原子核に引き寄せられている傾向が強い場合、d 電子は局在化しているといい、半導体または絶縁体的な電気伝導特性を示す。化合物中での d 電子の局在化・非局在化は、隣接する陽イオンの d 電子との間の軌道の重なり合いに依存する。一般に、軌道の重なり方には次の4通りが考えられ、軌道の重なり積分はそれぞれ以下のように表される。

a. 陽イオンー陽イオン

Fig. 1.10.における陽イオンの(1)と(2)の t_{2g} 軌道が直接重なる場合、軌道の重なり積分 A_{cc} は

$$A_{cc} \equiv |(\Psi_{t1}, \Psi_{t2})| = N_{\pi}^2 \{ (f_{t1}, f_{t2}) + \lambda(\varphi_{c1}, \varphi_{c2}) \}, \quad (1.18)$$

と表される。Goodenough は 3d 電子を含む遷移金属イオンについて、陽イオンー陽イオン間の t_{2g} 軌道が直接重なり、かつ 3d 電子が非局在化するための臨界距離 R_c を次のように提案している。

$$R_c^{3d}(M^{m+} - \text{oxides}) = \{3.20 - 0.05m - 0.03(Z - Z_{Ti}) - 0.04S_i(S_i + 1)\}. \text{ \AA} \quad (1.19)$$

ここで、 m は陽イオンの価数、 Z は遷移金属イオンの原子番号、 Z_{Ti} は Ti の原子番号、 S_i は局在化した d 電子のスピン数である。結晶学的な陽イオンー陽イオン間の距離 R が R_c よりも小さいとき、互いの t_{2g} 軌道は重なり合い 3d 電子が非局在化するため、金属的な電気伝導を示す。逆に R が R_c よりも大きいときは半導体的になる。

b. 陽イオンー陰イオンー陽イオン (σ 結合による結合が 180° の場合)

陰イオンの p_{σ} 軌道を介して、陽イオン(1)と陽イオン(3)の e_g 軌道が σ 結合によって重なる場合の重なり積分 A_{cac}^{σ} は、

$$A_{cac}^{\sigma} \equiv |(\Psi_{e1}, \Psi_{e3})| = N_{\sigma}^2 \lambda_{\sigma}^2. \quad (1.20)$$

c. 陽イオンー陰イオンー陽イオン (π 結合による結合が 180° の場合)

陰イオンの p_{π} 軌道を介して、陽イオン(1)と陽イオン(3)の t_{2g} 軌道が π 結合によって重なる場合の重なり積分 A_{cac}^{π} は、

$$\Delta_{cac}^{\pi} \equiv |(\Psi_{t1}, \Psi_{t3})| = N_{\pi}^2 \{ \lambda_{\pi}^2 + \lambda_c^2 + 2\lambda_{\pi} (f_t, \varphi_{\pi}) + 2\lambda_c (f_t, \varphi_c) \}. \quad (1.21)$$

d. 陽イオン-陰イオン-陽イオン (σ および π 結合が 90° の場合)

陽イオン(1)の t_{2g} 軌道は陰イオンの p_{π} 軌道と π 結合し, 陰イオンの p_{σ} 軌道は陽イオン(2)の e_g 軌道と σ 結合することにより, 陽イオンの(1)と(2)の軌道が重なる場合, 軌道の重なり積分 $\Delta_{cac}^{\pi\sigma}$ は,

$$\Delta_{cac}^{\pi\sigma} \equiv |(\Psi_{t1}, \Psi_{e2})| = N_{\pi} N_{\sigma} \{ \lambda_{\pi} \lambda_{\sigma} + \lambda_{\pi} \lambda_{\sigma} (\varphi_{\sigma}, \varphi_c) \}, \quad (1.22)$$

と表される.

陰イオンを介して陽イオンと隣接する陽イオンとの間の軌道の重なり積分を Δ とし, d 電子が局在状態から非局在状態に変化する時の重なり積分の臨界値を Δ_c とすると, $\Delta < \Delta_c$ ならば d 電子は局在化し, $\Delta > \Delta_c$ ならば非局在化する.

B. 電氣的性質

単純ペロブスカイト ABO_3 における電子伝導の大きな特徴は, Fig. 1.11. に示すように, クーロンポテンシャル Ze^2/r に比例する Z_A/r_A と Z_B/r_B を用いて分類できる[19]. ここで Z_A, Z_B は, カチオン A, B の有効原子価, r_A, r_B はイオン半径である.

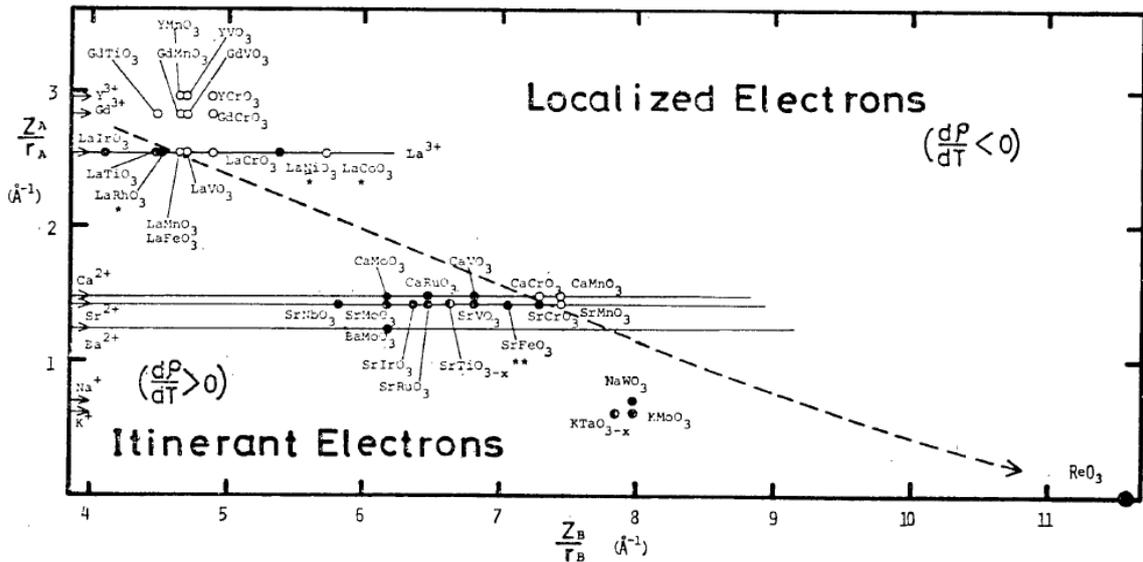


Fig. 1.11. ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 中のカチオンのクーロンポテンシャル (Ze^2/r) と電氣的性質

Fig. 1.11.から、d 電子が局在化している領域と非局在化している領域、つまり、電気抵抗率 ρ が半導体（絶縁体）的な領域（ $d\rho/dT < 0$ ）と金属的な振る舞いをする領域（ $d\rho/dT > 0$ ）に分かれている様子が分かる。SrCrO₃ と CaCrO₃ は同じクーロンポテンシャル Z_B/r_B をもっているが、 Z_A/r_A は Ca イオンの方が大きい。 $Z_B e^2/r$ は B イオンの原子核と最外殻の d 電子との間のクーロンポテンシャルであり、 $Z_A e^2/r$ は共有性をもつ B-O 結合を妨害するポテンシャルである。よって、 Z_A/r_A が大きい CaCrO₃ の d 電子は局在化している。

C. 酸素分圧

燃料電池（SOFC）を構成する材料は、温度及び雰囲気によって、導電を支配する電荷担体（酸化物イオン、水素イオン、正孔及び電子）が変化する。電池の作動条件によって、電解質材料ではイオン輸率が（電極材料ではイオン輸率の変化に伴い電極反応機構が）変化する。その結果、電池の発電特性が変化する。高い信頼性を持つ SOFC を開発するためには、構成材料について、実際の作動条件下で、どの電荷担体がどの程度の割合で導電に関与するかを明らかにすることは極めて重要である。

酸素透過性材料において重要な特性は酸素透過量である。単位には単位時間・単位面積当りに透過する酸素のモル数 $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ が用いられる（ $1 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} = 386 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ）。高い透過量を示す物質として、ペロブスカイト型構造を有する La-Sr-Fe-Co 系、Sr-Fe-Co 系、La-Sr-Ga-Fe 系の酸化物が知られており、電流密度は約 $1 \sim 8 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ を示す。

酸素イオン・電子混合伝導性に起因する酸素透過量は以下のように表される。

$$j(\text{O}_2) = -\frac{RT}{16F^2 d} \int_{\ln P'_{\text{O}_2}}^{\ln P''_{\text{O}_2}} \frac{\sigma_{\text{el}} \sigma_{\text{ion}}}{\sigma_{\text{el}} + \sigma_{\text{ion}}} d \ln P_{\text{O}_2}. \quad (1.23)$$

ここで、 σ_{el} , σ_{ion} は電子伝導度とイオン伝導度、 F はファラデー定数、 T は温度、 d は試料の厚さ、 R は気体定数である。積分は空気側の酸素分圧 $P'(\text{O}_2)$ から合成ガス中の酸素分圧 $P''(\text{O}_2)$ まで行う。

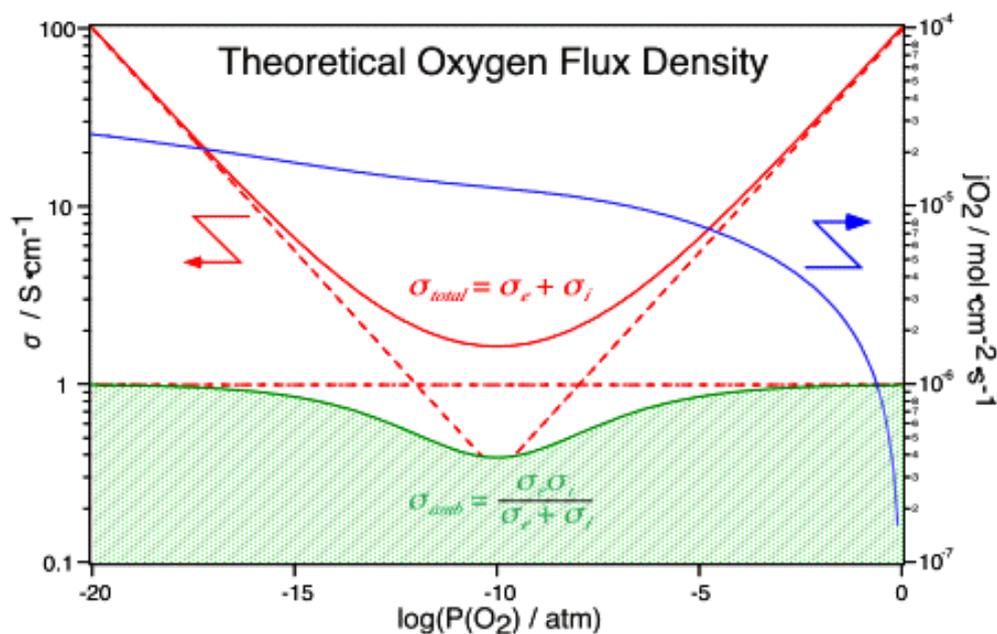


Fig. 1.12. 電気伝導度および酸素流束密度の酸素分圧依存性

Fig. 1.12.に酸素分圧に対する、電気伝導度と酸素透過量の関係を示す[20]. イオン伝導度は酸素分圧に依存せず一定の値を示す破線、電子的伝導度 (p 型, n 型) は正及び負の傾きを有する点線のようにになる. 通常測定される全電気伝導度 σ_{total} はイオン及び電子的伝導度の和なので, 実線のような挙動を示す. 一般的に, 金属酸化物では低酸素分圧領域において n 型, 高酸素分圧領域において p 型電子伝導性が発現し, その間ではイオン伝導領域が発現する. また, 酸素分圧を変えても伝導率が変化しなければイオン導電体であると評価できる. 酸素透過量を求める式(1.23)の積分は, Fig. 1.12.の下方, ハッチングされた領域に該当し, $j(O_2)$ はこの面積に定数や温度などをかけた値となる.

1.2.10. ペロブスカイト化合物の様々な物性

A. 圧電性

ある種の結晶に, 特定の方向に力を加え変形させると, 応力に比例した電気分極が発生し, 一對の結晶表面に正負の電荷が生じる. この現象を圧電性 (piezoelectricity),

圧電効果または正圧電効果という。逆に、結晶に電場をかけると電場に比例した歪みが生じる。これを逆圧電効果とよぶ。歴史的には圧電効果は電気石について、J. Curie と P. Curie 兄弟（弟は後のキュリー夫人の夫）により 1880 年に発見された。結晶はその点群対称性により 32 種の晶族に分類されるが、32 晶族のうち 20 晶族（中心対称をもたない結晶）が圧電効果を示す。

分極（または電場）と応力（または歪み）の間の比例関係を表す係数を圧電率という。分極ベクトルの成分を P_i ($i=1,2,3$)，応力テンソルの成分を σ_j ($j=1,\dots,6$)， d_{ij} を圧電率とするとき，

$$P_i = \sum_{ij} d_{ij} \sigma_j, \quad (1.24)$$

と表される。圧電率の測定方法としては、結晶に静的な応力を加えたとき発生する電荷を電位計で測定するような、いわゆる静的な方法も用いられるが、現在最も精度が高いとされているのは共振法（圧電気振動）である。

閃亜鉛鉱型構造の ZnS やウルツ鉱型構造の CdS などの半導体では、圧電効果はその導電性に大きな影響を与える。たとえば、弾性的ひずみが電気分極を伴うため、半導体中の電子は音響型格子振動とも長距離型の電氣的相互作用をする。

微結晶と非晶質域が混在する高分子固体は粘弾性体であるので、圧電率は一般に複素量となって振動応力の周波数に対する依存性を持ち、圧電緩和現象を示す。

B. リラクサー強誘電体

異なる価数のイオンの組み合わせによる鉛系複合ペロブスカイト型化合物が示す、誘電特性の温度依存性は、緩和型（リラクサー (Relaxor) とも呼ばれる）、規則型、緩和と規則型の中間型の 3 種類に大別される。一般に、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ といった B サイトイオンが 1/3 と 2/3 の組み合わせになっているものは緩和型、 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ のように B サイトイオンが 1/2 と 1/2 の組み合わせの化合物は、規則型の誘電特性を示す場合が多い。また、熱処理条件によって散漫型を示したり、規則型に変化したりする中間型も存在する。特に、リラクサーは緩和型の誘電特性 (dielectric relaxation)

を示すことから、最近、圧電材料（セラミックス）の分野で注目されている。PbTiO₃ や BaTiO₃ といった通常の規則型誘電体が、キュリー温度で鋭い比誘電率のピークを示すのに対して、リラクサーは散漫な比誘電率カーブを示すのが特徴であり、誘電率曲線が規則型化合物と比較すると「リラックスしている様に見える」事からこの名がつけられたと言われる。

鉛系複合ペロブスカイト型化合物では、Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN)が関係した固溶体に関する研究が圧倒的に多く報告されている。例えば PMN-PbTiO₃ や PMN-PZT に関するものである。この理由として、PMN はリラクサーの中では、比較的キュリー温度が高い (-10°C) , Mg は比較的安価である、研究例が多い、合成も比較的容易というのが主因である。一方、その他のリラクサー系セラミックスは、単独で高純度の化合物を合成することが難しい、また、キュリー温度が低いことなども研究が少ない要因として挙げられる。

純粋なリラクサー化合物が得られにくいのは、これらの化合物は構成元素が多いため合成中に副生成物が生成しやすく、また、大気中での焼結において成分中の PbO が揮発しやすいことが原因である。

例えば、典型的な誘電材料である BaTiO₃ については、BaCO₃ と TiO₂ 粉末を混合し、熱処理（仮焼）を繰り返すと高純度の化合物の合成が可能である。一方、代表的なリラクサーである PMN では、合成の初期段階で PbO と Nb₂O₅ が先に反応してパイロクロア化合物が生成し、これがゆっくりと MgO と反応することによって合成されるとされている（PbO-Nb₂O₅系パイロクロア相 → PbO-MgO-Nb₂O₅系パイロクロア相 → PMN ペロブスカイト相の順で生成）。通常の合成方法（固相反応）では、固体中のイオンの移動度が小さいために、有限の時間内では合成物にパイロクロア化合物（相）がどうしても残ってしまう。

そこで、この問題を解決するために以下に示す合成方法が現在までに提案されており、この合成方法を用いることでほとんどのリラクサーが合成できるようになっている。この方法は、コロンバイト化合物を経由することから“コロンバイト法”と呼ばれ、鉛系複合ペロブスカイト型化合物の合成において一般に用いられている。ただし、全ての化合物がこの方法で合成できるわけではなく、物質によっては Wolframite 法、フラックス法その他でしか出来ないものもある。

原料： PbO, MgO, Nb₂O₅ 粉末

第一段階： MgO + Nb₂O₅ 熱処理 → MgNb₂O₆ (コロンバイト型化合物)

第二段階： MgNb₂O₆ + 3PbO 熱処理 → 3PbO · MgO · Nb₂O₅ (PMN)

C. 強相関電子系

アルカリ金属を代表として金属中の電子は自由電子モデルで比較的良好に記述される。しかし、遷移金属や希土類金属の化合物では、固体中の多数の電子が互いに強い相互作用を及ぼし合いながら存在している。強相関電子系とはこのように強い影響を互いに与えながら存在している電子集団であり、電子の持つ「電荷」、「スピン」、「軌道」という3つの内部自由度が結晶の中で複雑に絡み合い、非常に興味深い物性を見せる。その代表が高温超伝導や超巨大磁気抵抗効果等である。これら強相関電子系は、温度変化だけでなく、電場、磁場、応力、光といった外部からの刺激に対しても大きな応答を示すため、現在、物性面、応用面で盛んに研究されている。

D. 磁気抵抗効果 (magnetoresistance)

磁気抵抗効果とは、外部磁場を印加すると物質の電気抵抗率が変化する現象である。この現象は1856年にウィリアム・トムソン (William Thomson) によって発見された。その変化が特に大きいものを巨大磁気抵抗効果 (GMR: Giant Magneto Resistive effect) と呼ぶ。通常、金属の磁気抵抗変化は数%であるが、1 nm 程度の強磁性薄膜と非強磁性薄膜を重ねた多層膜には数十%以上の磁気抵抗比を示すものがある。このような巨大磁気抵抗効果を応用した磁気ヘッドの登場によって、HDD の容量が飛躍的に増大した。また、強相関電子系において電荷軌道整列状態 (電子が動きづらい状態) から強磁性状態 (電子が動きやすい状態) への転移に伴う非常に大きな磁気抵抗効果は、そのオーダーが従来のものに比べ非常に大きい場合、超巨大磁気抵抗 (CMR: Colossal MagnetResistance) 効果と呼ばれる。マンガン酸化物によく見られ、1990年代中ごろから世界中で盛んに研究されている。以下のセクションでは、ペロブスカイト型マンガン酸化物を採り上げる。

E. ペロブスカイト型 Mn 酸化物

ペロブスカイト型 Mn 酸化物は $AMnO_3$ という組成式で表され、磁気抵抗効果を示す化合物である。A に入る原子により Mn イオンの電荷も決まる。この系では Mn の電荷、そのスピンの向き、軌道の形の秩序が重要であり、大きく物性に影響を与える。

F. 3d 軌道の結晶場分裂

Mn は原子番号 25 番で電子配置は $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ である。ペロブスカイト Mn 酸化物中の Mn は、 Mn^{3+} か Mn^{4+} の状態で存在し、電子配置はそれぞれ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$ である。 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ は Ar の電子配置なので、 Mn^{3+} が $[Ar]3d^4$, Mn^{4+} が $[Ar]3d^3$ と表すことができる。

3d 軌道の準位は 5 重に縮退しており、それぞれの準位に UpSpin と DownSpin の電子が 1 個ずつ入ることができるので、3d 軌道全体で最大 10 個までの電子が収容できる。前述のとおり、ペロブスカイト Mn 酸化物中の Mn は、6 つの O イオンに取り囲まれた状態で存在しているため、3d 軌道がこの結晶場による影響を受け、2 重に縮退した e_g 軌道と 3 重に縮退した t_{2g} 軌道に分かれる (Fig. 1.13.)。フントの規則に従い同じスピン方向に下の準位から電子を詰めていくと、 Mn^{4+} ($[Ar]3d^3$) の 3 つの 3d 電子は t_{2g} 軌道 (xy , yz , zx) に入る。 Mn^{3+} ($[Ar]3d^4$) は 4 つの 3d 電子をもつため、3 つは t_{2g} 軌道に入るが、残りの 1 つが e_g 軌道のどちらの状態をとるかについては自由度が残る。

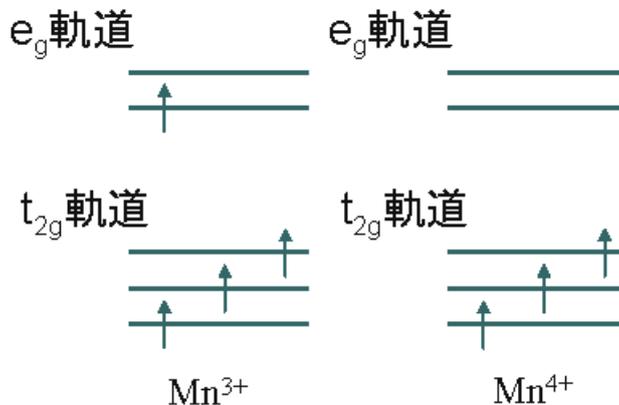


Fig. 1.13. Mn^{3+} と Mn^{4+} の電子配置

Aサイトが全て+3価のとき、結晶中のMnは+3価のイオンとなる。Mnイオンの最外殻の電子は、それぞれがクーロン力で反発し合うため結晶全体は絶縁体となる。しかしAサイトの一部を+2価で置換すると、物質全体にはその置換量と同じだけのMn⁴⁺が生成される。

G. 巨大磁気抵抗効果

前のセクションでは、遷移金属 Mn を例に挙げ 3d 電子について述べた。ペロブスカイト型 Mn 酸化物において、電気伝導や磁性の鍵を握っているのはこの 3d 電子である。電子が隣の原子に飛び移るとすればエネルギーの高い e_g 電子であるが、Fig. 1.13. で示したように 3d 電子は1つの原子内では同じスピン方向で存在する。このことから考えると、Fig. 1.14.(左)のように、e_g 電子が今いる原子のスピンの向きと飛び移りたい原子のスピンの向きが同じであれば電子の飛び移りは容易である。一方 Fig. 1.14.(右)のように、今いる原子のスピンの向きと飛び移りたい原子のスピンの向きが異なれば電子の飛び移りは困難ということになる。まとめると、Mn のスピンの向きが揃っているときは電気伝導性がよく、Mn のスピンの方向が反対またはバラバラの時はあまりよくないということになる。そこでスピンの向きが反対またはバラバラの状態に、外部から磁場を印加して Mn のスピンの向きを揃えると、一気に電子の飛び移りが容易になり大きな磁気抵抗効果が発現する。

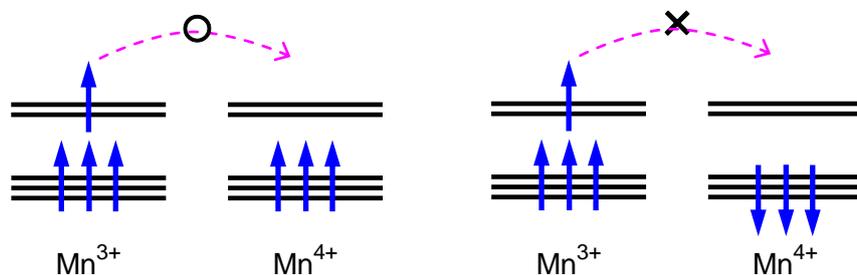


Fig. 1.14. e_g 電子の飛び移り

1.3. 固体の熱膨張

1.3.1. 熱膨張率の温度依存性

Fig. 1.15.に銀ハライドおよびアルカリハライドの線熱膨張率 β と温度 T の関係を示す. それぞれの融点は, AgI は 825K, AgBr は 705K, また, 以下に挙げたアルカリハライドは大体 900~1250K である[21-24]. 図から, 銀ハライドの立ち上がり昇率は大きく, 熱膨張率は融点と密接に関係していることがわかる.

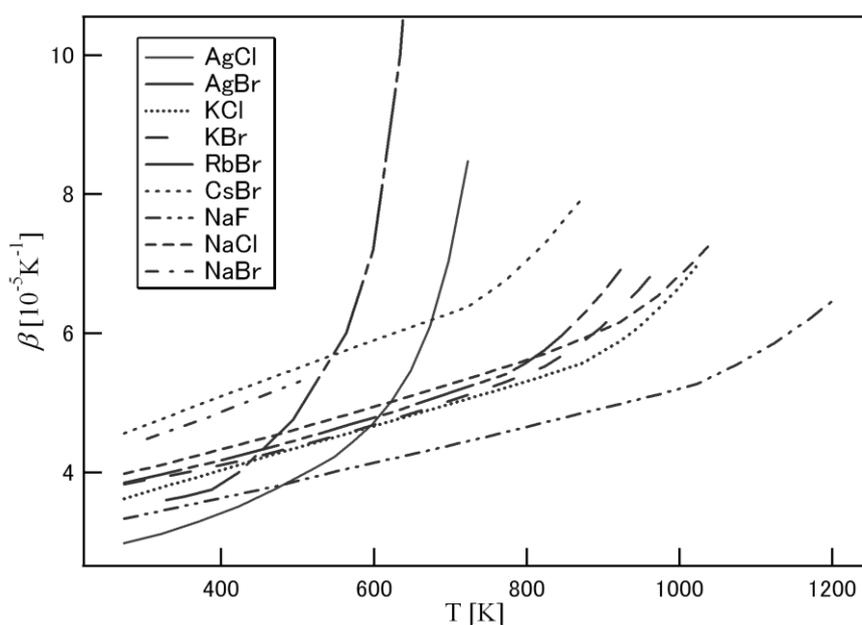


Fig. 1.15. 熱膨張率の温度依存性

1.3.2. 熱膨張率と融点

熱膨張率と融点との間に相関関係が存在することは, 19世紀後半から知られていた. 岩塩型アルカリハライド結晶の0Kから融点 T_m までの熱膨張はほぼ一定値をとる[25].

$$\frac{V_m - V_0}{V_0} = \alpha T_m = 0.145. \quad (1.25)$$

ここで, V_m と V_0 は融点と0Kにおける体積, α は体積膨張率で $\alpha = 3\beta$ である. よって,

線熱膨張率 β で置き換えると

$$\beta T_m \approx 0.048, \tag{1.26}$$

が成り立つ.

Uitertら[26]は、アルカリハライドや、多くのセラミックス、金属について、式(1.26)のような相関関係を示し、考察を行っている. 立方晶系、またはアニオンが最密充填構造を持つ結晶について、室温付近での平均熱膨張率 β とその融点 M_p (°C) との関係を示す.

Fig. 1.16. から分かるように、Group I にはイオン性が高いアルカリハライド、そして Group II には共有性が高い酸化物が集まっている. イオン性の高い物質は、非調和項の寄与が大きく、結合角の変化に対して復元力が弱いため、熱膨張率は大きくなる.

Uitertらは、他の条件を共通とみなし、融点は化学結合エネルギーの直接の目安、そして、体積熱膨張率は化学結合エネルギーの逆数の目安であると考えている.

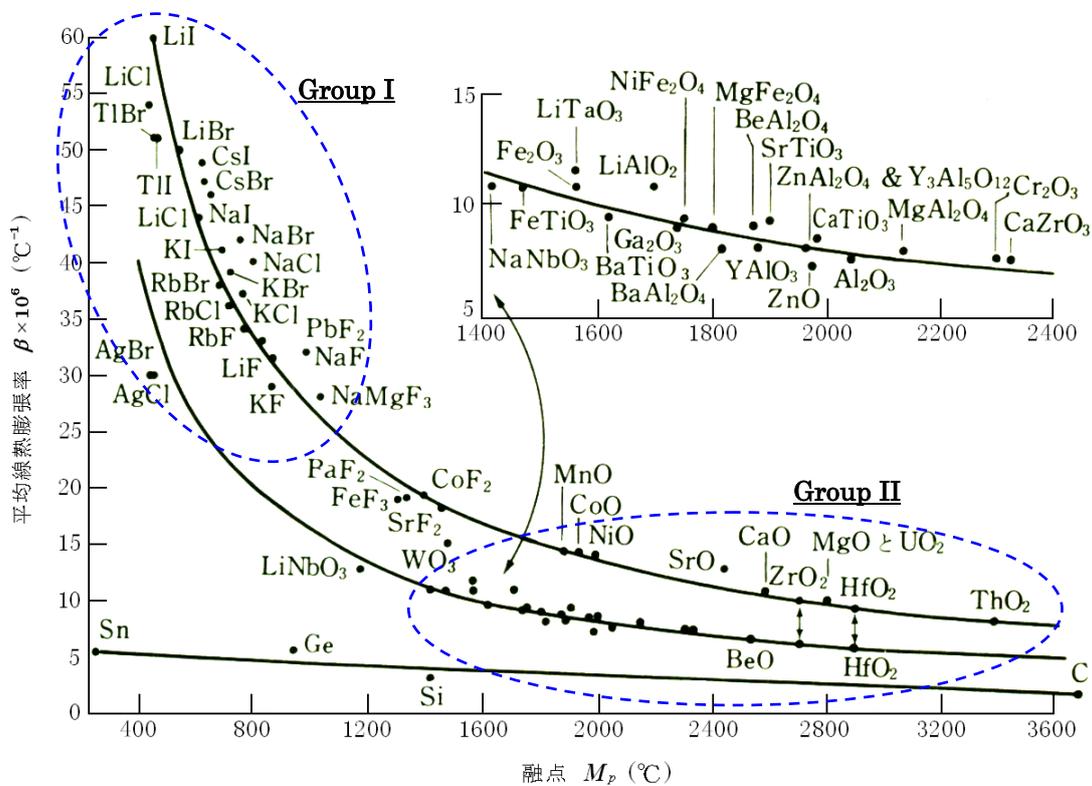


Fig. 1.16. セラミックスの室温での線熱膨張率と融点の関係
2つの曲線のうち、上方は $\beta M_p = 0.027$, 中間は $\beta M_p = 0.016$

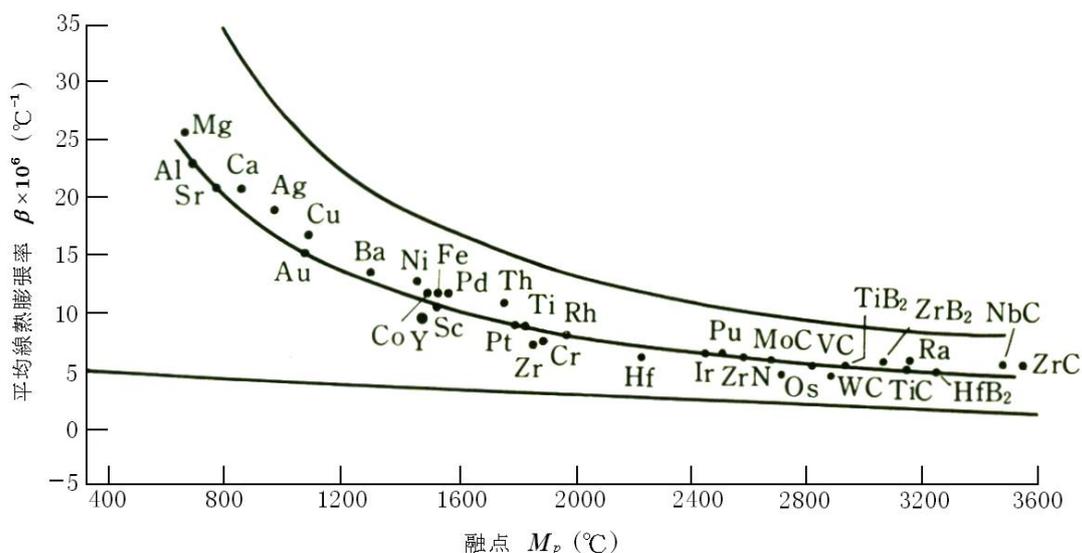


Fig. 1.17. 金属および炭化物の室温での線熱膨張率と融点の関係

$\beta M_p = 0.016$ の曲線にほぼ一致する

1.4. 化学結合論

結晶は原子を周期的に繰り返し配列したもので、この配列の中をある特定の方向に伝わる電子の波は、エネルギーの禁止域及び許容域を生じる。結合の性質は、原子のポテンシャルに依存しており、化学結合論的な説明は、結晶中の原子軌道関数を用いて電子のシュレーディンガー方程式を解いて分かることを要約して表現している。これは本質的なことにのみ注目し、細かい点を無視しているので、数学的に正確とは言えないが、直観的に富んでいる[27]。

ポーリング (Pauling) [28] やクルーソン (Coulson) [29] によると、 $A^N B^{8-N}$ 型の正四面体構造の2原子系結晶における価電子結合は、正四面体の方向に互いに重なり合っている混成軌道から生じる。結合性 (イオン度) を定義するにあたり、クルーソンは原子軌道法に基づいた量子論で理論的に議論し、ポーリングは経験的な結晶の生成熱に基づいて考えた。しかし、化学結合論では、何個の価電子が原子間の結合を形成するのに必要なのか常に明らかであるわけではない。つまり、原子の配位数 (coordination number) と原子価 (valence) との間になどどのような関係が存在するのか明らかではない。

1.4.1. イオン性結合と共有性結合

原子間のイオン度は、結合に含まれる共有的（等極的）性質の割合 f_c に対するイオンの（異極的）性質 f_i の割合として定義される。これらの比率は $f_c + f_i = 1$ の関係を満たす。Siのような単元素結晶では $f_c = 1$, $f_i = 0$ である。一方、NaClのような結晶では $f_i = 0.9$ 以上である。イオン度 f_i の高い結晶は、価電子バンドと伝導バンドとの間に大きなエネルギーギャップを生じるため、結晶の分極度は小さい。従って、より小さな誘電率（dielectric constant）をもつ。

Table 1.5. に、Phillips, Pauling, Coulsonによる2元系結晶のイオン度を示した[30].

Table 1.5. 2元系結晶のイオン度

Crystal	Type	f_i Phillips	f_i Pauling (1932)	f_i' Pauling (1939)	f_i Coulson <i>et al.</i>
CdS	Zb, W	0.685	0.18	0.59	0.63
CuBr	Zb, W	0.735	0.18	0.80	0.85
AgCl	R	0.856	0.26	0.82	...
NaI	R	0.927	0.47	0.91	...
CaSe	R	0.900	0.39	0.90	...
SrS	R	0.914	0.43	0.91	...
KBr	R	0.952	0.63	0.91	...
RbCl	R	0.955	0.70	0.95	...
GaSb	Zb	0.261	0.02	0.26	0.36
InAs	Zb	0.357	0.02	0.26	0.37
ZnTe	Zb	0.546	0.06	0.53	0.66
CuI	Zb	0.692	0.09	0.78	0.84
CdSe	W	0.699	0.15	0.58	0.61
CaTe	R	0.894	0.26	0.88	...
AgBr	R	0.850	0.18	0.86	...
KI	R	0.950	0.50	0.92	...
SrSe	R	0.917	0.39	0.80	...
RbBr	R	0.957	0.63	0.94	...
Sn	D	0	0	0	0
InSb	Zb	0.321	0.01	0.25	0.37
CdTe	Zb	0.675	0.04	0.52	0.61
AgI	Zb, W	0.770	0.09	0.80	0.84
SrTe	R	0.903	0.26	0.75	...
RbI	R	0.951	0.51	0.92	...

共有性とイオン度の強さに対する定量的な数値は、等極的エネルギーギャップ (homopolar gap) E_h 及び電荷移動, またはイオンのエネルギーギャップ (heteropolar gap) C を用いて与えられる. E_h は結合性軌道と反結合性軌道によるギャップ, C は電荷の移動によって生じるギャップである. 価電子バンド, および伝導電子バンドの間の平均のエネルギーギャップは $E_g = |E_h + iC|$ である. ここでいうエネルギーギャップとは, 結合準位と反結合準位とのエネルギー差であり, 価電子バンドの頂上 E_v と伝導電子バンドの底 E_c の間のバンドエネルギーギャップ ΔE_{cv} ではない ($E_g \gg$ or $> \Delta E_{cv}$). E_g は $E_g = \bar{E}_c - \bar{E}_v$ と表すことができ, \bar{E}_c と \bar{E}_v は伝導電子バンドと価電子バンドの電子の平均エネルギーである. 例えば, Si 及び Ge の場合, ΔE_{cv} はそれぞれ 1.1eV と 0.7eV であるが, E_g は約 4.4eV である.

1.5. 固体電解質型燃料電池 (SOFC : Solid Oxide Fuel Cell)

SOFC は, イオン導電性を持つ固体酸化物を使用した燃料電池のことであり, 酸素イオン導電性をもつ電解質, 燃料側の電極 (燃料極, アノード), 空気側の電極 (空気極, カソード) から成る. これらの単セルをインターコネクタ (セパレータ) で直列に接続してスタックを構成する. また, 水素だけではなく天然ガスや石炭ガスなども燃料として用いることが可能である. 内部抵抗が小さく, 燃料電池中では最も発電効率が高等, 数多くの長所をもっている発電システムであり, 家庭用・業務用から火力発電所の代替等の用途が期待されている. ここでは一般的な概要を述べる.

代表的な電解質材料は, 酸化物イオンの透過性が高いイットリア安定化ジルコニア (YSZ) などのイオン導電性セラミックスである. より低温で動作する電解質として, Sc 安定化ジルコニア (ScSZ) やランタンガレート (La,Sr)(Ga,Mg)O₃ といった材料も使われている. また, セリア系酸化物は安定化ジルコニアより酸素イオン伝導率が高く, より低温での動作が期待される. しかし, セリア系酸化物は燃料極側で材料の還元により電池性能が低下する. この解決策の 1 つとして, 安定化ジルコニアとの複合材料の利用が検討されており, 物性評価が重要な課題である. さらに, 電解質は薄く, 緻密であることが求められるため, 機械的強度は重要な要件となる. しかし, 長時間

使用後に電極材料との相互拡散が起きた場合、あるいは、微細構造が変化した場合の熱的特性など、明らかになっていないことも多く、今後の研究課題となっている。

燃料極（アノード）材料としては、Ni系の材料が使われる。Niは高温で凝集しやすいため、電解質材料であるイットリア安定化ジルコニア YSZ や CeO_2 系酸化物と混合したサーメット（Cermet = Ceramics+Metal）として用いられる。サーメットを利用することにより電極反応の起きる界面がより多く形成され、特性改善の効果も期待できる。ただし、長期間の使用後にはNiの凝集が起こり、性能が劣化することが報告されている。特に、起動/停止時などに酸化されると凝集が助長される。また、炭化水素燃料を使用するため、起動/停止や緊急停止などの不安定動作時には、炭素が析出する恐れもある。これらが起らないような作動条件を工夫しているが、酸化還元や炭素析出に耐性のある新しいアノード材料の開発も行われている。

1.6. 熱電効果

1.6.1. 熱電現象とは

熱電現象として以下の3つの効果が知られる[31]。いずれの効果も可逆的である。

(1) ゼーベック効果（Seebeck effect/1821年 T.J. Seebeck, Germany）

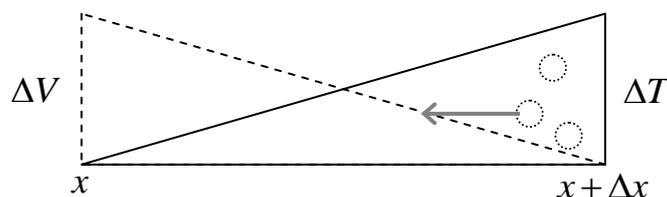


Fig. 1.18. ゼーベック効果の概念図

物体の温度差が電圧に直接変換される現象である。厳密には、2つの異種導体を接合して閉回路ループを作り、このループの2つの接合温度が、それぞれ T と $T + \Delta T$ のように異なるとき、電流が流れる。任意の断面において、切口の両端間に熱起電力という電位差が生じる。温度差 dT と熱起電力 dV は、

$$dV = \theta dT, \quad (1.27)$$

の関係で表される。 θ はゼーベック係数（熱電能）と呼ばれ、導体の性質に依存する。一般的に、高温側のポテンシャルが低温側より高いとき、 θ を正とする。キャリアとして電子が移動した場合は $\theta > 0$ 、正孔または陽イオンが移動した場合は $\theta < 0$ である。

(2) ペルチェ効果 (Peltier effect / 1834年 J.C.A. Peltier, France)

異なる物質を接合し電圧をかけると、接合点で熱 Q の吸収・放出が起こる。ゼーベック効果の逆で、電圧から温度差を作り出す現象である。単位時間あたりの熱量は、電流 I とペルチェ係数 π を用いて

$$Q = \pi I, \quad (1.28)$$

と表される。熱量は電流の強さと時間に比例する。物質それぞれのエネルギー帯により、接合境界にはポテンシャル障壁ができる。そこに流れる電流によって、電子が低エネルギー状態に移ると、余分なエネルギーは熱として放出される。また、その逆の過程では吸熱がおこる。電流の流れる向きによって、 π の符号が変わる。

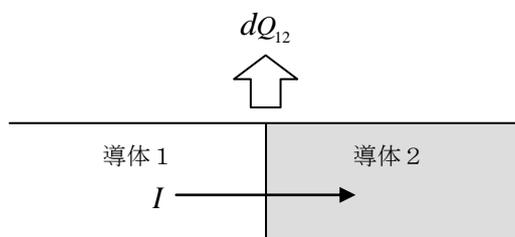


Fig. 1.19. ペルチェ効果

(3) トムソン効果 (Thomson effect; 1851年 L. Kelvin (W. Thomson), England)

1つの導体内に温度勾配があるとき、熱の放出あるいは吸収が電流 I の流れによって生じる現象である。単位体積あたりの発生熱量 dq は、 μ をトムソン係数として

$$dq = \mu I \frac{dT}{dx}, \quad (1.29)$$

で与えられる。

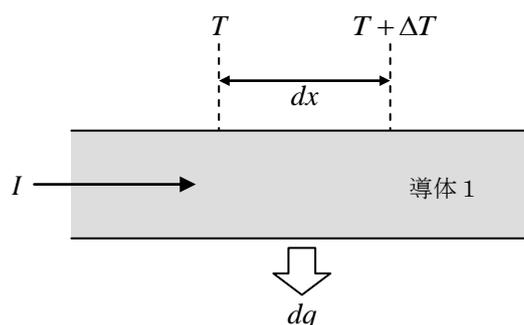


Fig. 1.20. トムソン効果

温度勾配により生じた内部電場に逆らって電流が流れるならば、外部電場は内部電場に関するキャリアを逆輸送するための仕事を行い、熱を放出する。この熱は、内部抵抗によって生じるジュール熱とは異なり、熱電能の温度依存性と温度勾配がないと発生しない。

熱伝導とジュール熱の発生が起きないと仮定して、ある電流を流したときの熱移動を熱力学的に考えると、エネルギー保存則と可逆過程でエントロピー変化が起きないことを利用して、ゼーベック係数、ペルチェ係数、トムソン係数の間に以下の Kelvin の関係式が成立する。

$$\theta = \frac{\pi}{T}, \quad (1.30)$$

$$\frac{\theta}{T} = \frac{\mu}{T}. \quad (1.31)$$

これらの関係式はまた、オンサーガーの相反定理とも呼ばれる[32]。相反定理とは、熱力学において、平衡から外れているが局所的に平衡状態にあるとみなせる系（線形非平衡熱力学系）での「流れ」と「力」との関係に関する定理であり、輸送係数の対称性を主張する。この関係は様々な力と流れの間に成り立つ。

1.6.2. 熱電効果の応用

近年、科学技術のめざましい発展と環境問題の深刻化による代替エネルギーの需要を背景として、廃熱を利用できる熱電効果が注目を集めている。超イオン導電体についての熱電効果の研究もなされているが[33]、実用化に向け研究されている熱電材料のほとんどは、キャリアとして電子（あるいは空孔）が動く電子伝導体である。ここでは、熱電効果の応用と関係する基本的な内容について触れる。

(1) 熱電性能

熱電変換材料を直接評価する物性値は、電気伝導率 σ 、Seebeck 係数(熱電能) θ 、熱伝導率 κ であり、熱電性能のうち電氣的な寄与を表す出力因子(power factor) $\theta^2\sigma$ 、変換効率を示す性能指数 (figure of merit) Z 、さらに作動温度を乗じた無次元性能指数 ZT が性能の評価指数として用いられる。実用的な変換効率を得るには、目安として $ZT > 1$ が必要であるとされる。性能指数 Z は、

$$Z = \frac{\theta^2 \sigma}{\kappa}, \quad (1.32)$$

で与えられる。式(1.32)からわかるように、高性能を得るためにはキャリアの伝導度 σ が高く、熱伝導率 κ が小さいものが必要とされる。しかし、伝導率と熱伝導率の関係を示すWiedemann-Franz 則

$$L \equiv \frac{\kappa}{\sigma T}, \quad (1.33)$$

によると、 σ と κ は比例関係にある。ここで、 L はローレンツ数である。このように、性能指数が含む3つの物性値は互いに両立し難いことがわかる。Wiedemann-Franz 則は、金属に関して実験的に見出されたものであるが、金属にとどまらず多くの物質でローレンツ数の温度依存性が小さく、また物質依存性が小さいことが知られている。

関連して、キャリアの濃度と無次元性能指数の関係を Fig. 1.21.に示す[34].

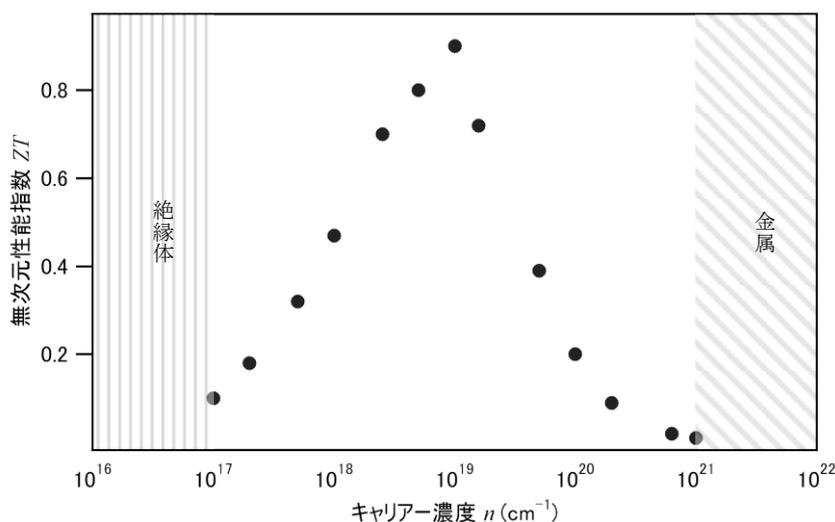


Fig. 1.21. キャリア濃度と無次元性能指数

金属では、電子による熱伝導 κ の寄与が大きく、絶縁体ではキャリアが少なすぎる (σ が小さい) ため、どちらも性能指数が低い。Fig. 1.21.は、電気伝導度、熱伝導度、熱電能の3因子を指標として、それらの釣り合いがとれた半導体が熱電材料に適していることを表している。

(2) 熱電材料

電子や正孔(ホール)による熱輸送現象では、熱を運ぶために多数のキャリアが必要である。熱電材料として使用する物質はキャリア濃度 n が $10^{25} \sim 10^{27} \text{ m}^{-3}$ と高く、Si 半導体 ($n: 10^{21} \sim 10^{22} \text{ m}^{-3}$) と金属 ($n: 10^{28} \text{ m}^{-3} \sim$) の中間に位置する。このように高いキャリア濃度は、半導体における不純物の大量添加や格子欠陥によって実現される。非縮退半導体では、エネルギーギャップ内に不純物(ドナー)準位があるのに対し、縮退半導体ではドナー準位が大きなエネルギー分布を持つために伝導帯と重なる。その結果、縮退半導体が形成され、ドナー準位は伝導帯の一部として振舞う。エネルギーギャップも見かけ上、少し小さくなる。フェルミ準位は p 型では価電子帯中に、n 型では伝導帯中に位置するようになる。

従来、熱電物質の探索はナローギャップ半導体を中心に行われてきた。実用化されている縮退半導体は2種類ある。1つは真性半導体に不純物を大量ドーピングした半導体で、SiGe や $\beta\text{-FeSi}_2$ などの中高温用の熱電材料が挙げられる。もう1つは、 Bi_2Te_3 、 Sb_2Te_3 、 PbTe などに代表される生来の縮退半導体である。後者は化学量論組成に調合

しても高キャリア濃度 ($10^{24} \sim 10^{26} \text{ m}^{-3}$) の p 型半導体となる。キャリアを発生させる格子欠陥がエネルギー帯を形成して価電子帯と重なり、縮退状態になっている。これらの材料は、性能指数が室温付近で大きい低温用材料 (Bi_2Te_3 など)、400~800K で大きい中温用材料 (TAGS; Telluride of Antimony, Germanium and Silver や PbTe など)、800K 以上で大きい高温用材料 (SiGe , Na_xCoO_2) に分類される。Fig. 1.22. に代表的な半導体物質の性能指数を示した[35]。参考として、 $\alpha\text{-AgI}$ の性能指数も示してある[36]。

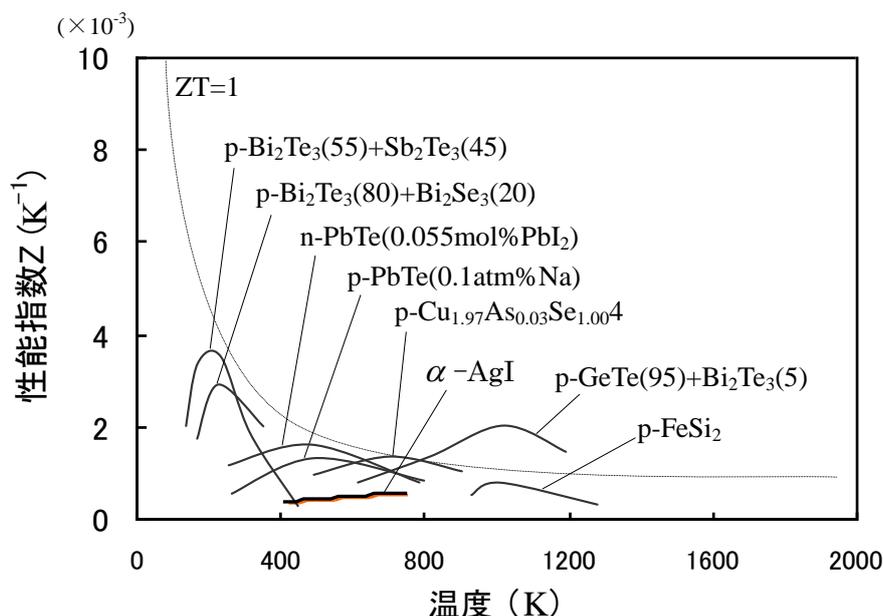


Fig. 1.22. 様々な熱電材料の性能指数

多くの研究がなされているにもかかわらず物質が多くないのは、性能指数による制限・変換効率の低さのためである。また、性能指数の高い物質であっても、作動温度域で熱サイクルに対して安定でなければならない。 Bi, Pb, Te といった重金属は、高温大気中で酸化・融解・分解がおきる。また人体に有害で環境に与える負担も大きいなどの理由から、応用可能な環境が限定されている。

前述の既往材料では、 ZT が 1 を大きく越えるような物質は発見されず、応用化には否定的な結果だったが、1990 年代に入って従来とは異なる観点から新しい熱電材料の探索が始まった。数々の技術的進歩 (半導体技術, ナノテクノロジーの進展, 実験・計算機の発展など) によって、最近新しい物質が多量に合成されつつある。以下に、いくつかの材料系を挙げる。

(1) スクッテルダイト化合物

CoSb₃に代表される非充填型スクッテルダイトの電気的特性は、熱電材料として優れているが、熱伝導率が高いという欠点がある。これに、希土類元素を加えた“充填スクッテルダイト化合物”(RM₄X₁₂; R: La, Ce, Yb等の希土類, M: Co, Fe等の遷移金属, X: P, As, Sb等のプニクトゲン)は、希土類元素のラトリング効果によって格子熱伝導度が低い。これは、プニクトゲン20面体がつくる格子のかごに囲まれた希土類の乱雑な運動 (rattling) が、フォノンを散乱し熱伝導率への格子からの寄与を大幅に減少させるためであると考えられている。実際、低周波のフォノンが実験的にも観測されている[37]。また、充填スクッテルダイト化合物は、R, T, Xの位置に様々な元素を入れる事ができ、その電気的な性質を制御しやすいという特徴もある。

(2) 人工超格子

低次元の結晶構造を持つ“人工超格子 (薄膜)”は、熱電性能が飛躍的に増大する可能性がある。人工超格子のアイディアの拡張として量子井戸、量子線、量子ドットなどがある。Bi₂Te₃/Sb₂Te₃系では、各層がナノメートル厚みの交互積層体 (人工超格子) が作られ、積層と垂直方向の無次元熱電性能指数は $ZT = 2.4$ (300K)を示す[38]。Ag-Pb-Sb-Te系中に組成変調を利用してナノ粒子 (量子ドット) を分散した材料は、700Kで $ZT = 1.4 \sim 1.7$ を示すことが報告されている[39,40]。SrTiO₃/Nb-SrTiO₃系では、単位格子厚みのNbドーブ層に生成した伝導電子が量子閉じ込め効果によって2次元電子ガスとなり、積層と平行方向に巨大熱起電力を発生する[41-43]。また、層状コバルト酸化物誘導系や層状ペロブスカイト酸化物系などの自然超格子材料の研究開発も進められている[44]。

(3) 酸化物

酸化物系材料は、日本を中心として世界で研究が行なわれている。酸化物材料は、融点が高く、高温でも安定であるという特長に加え、材料選択の幅が広いため毒性の少ない元素を選択することが可能である。酸化物系熱電材料として早くから知られているものには、NaCoO₂系 (Na系)、Ca₃Co₄O₉系 (Ca系)、ZnO-In₂O₃系、さらにデラフォサイト型とよばれる CuAlO₂系というものがあり、低次元の“層状構造”を有することが特徴である。また、その層に平行な方向と垂直な方向とで異方性が生じる。

熱起電力と熱伝導率は層状構造にあまり依存しないのに対して、電気伝導度は層に平行な方向と垂直な方向とでは何十倍～何百倍と異なる。酸化物材料の特徴を利用すれば、ある方向に対して電気は通すが熱が伝わりにくい、いわゆる熱電特性の優れた材料が作り出せる可能性がある[45,46]。また、1.2.節で述べたペロブスカイト酸化物や、ペロブスカイト関連化合物に関しても、熱電材料としての研究が数多く報告されている。

参考文献

- [1] 星埜禎男, 「超イオン導電体」, 共立出版, 物理学最前線 1991.
- [2] M. Aniya, *Solid State Ionics* 50 (1992) 125.
- [3] P. G. Shewmon, "Diffusion in Solids," McGraw-Hill, New York 1963.
- [4] 幾原雄一, 「セラミックス材料の物理」, 日刊工業新聞社 1999.
- [5] 曾我直弘, 「初等セラミックス学」, アグネ承風社 1993.
- [6] R. Simmons and R. Balluffi, *Phys. Rev.* 199 (1960) 600.
- [7] G. Garcia-Belmonte and J. Bisquert, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 074504.
- [8] P. Bruesch, W. Buhner and H. J. M. Smeets, *Phys. Rev. B* 22 (1980) 970.
- [9] M. Kobayashi, T. Tomoyose and M. Aniya, *Physica B* 219-220 (1996) 460.
- [10] 日本化学学会編, 「ペロブスカイト関連化合物」, 化学総説 No.32, 1997.
- [11] V. M. Goldschmidt, *Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo. I. Mat.-Naturv. Klasse* (1927), Volume Date 1926, (No. 8), 7-156.
- [12] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751.
- [13] L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.* 49 (1927) 765.
- [14] R.D. Shannon and C.T. Prewitt, *Acta Cryst.* B25 (1969) 925.
- [15] R. S. Roth, *J. Res. NBS RP*, 58 (1957) 2736.
- [16] M. Yoshimura, T. Nakamura and T. Sata, *Bull. Tokyo Inst. Tech.* 120 (1974) 13.
- [17] T. Ishigaki, Z. S. Nikolic, T. Watanabe, N. Matsushita and M. Yoshimura, *Solid State Ionics* 180 (2009) 475.
- [18] J. B. Goodenough, *Czech. J. Phys.* B17 (1967) 304.
- [19] K. Kamata and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn* 35 (1973) 1558.
- [20] 高村仁, 日経産業新聞, 日刊工業新聞, 2003年3月24日「家庭用燃料電池向け, 高性能膜で酸素を透過」.
- [21] R. D. Fouchaux and R. O. Simmons, *Phys. Rev.* 136 (1964) A1664.
- [22] P. D. Pathak and N.G.Vasavada, *Acta Cryst.* A26 (1970) 655.
- [23] P. D. Pathak, J. M. Trivedi and N.G.Vasavada, *Acta Cryst.* A29 (1973) 477.
- [24] P. G. Strelkov, *Nature* 139 (1937) 803.
- [25] 中村哲朗, 「セラミックスと熱」, 技報堂出版 1985.

- [26] L. G. Van Uitert, *Mater. Res. Bull.* 12 (1977) 261.
- [27] フィリップス (J.C.Phillips), 「半導体結合論」, 吉岡書店 1980.
- [28] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press. Ithaca, N.Y. (1960)
- [29] C. A. Coulson, L. A. Redei and D. Stocker, *Proc. Roy. Soc.* 270 (1962) 357.
- [30] J. C. Phillips, *Rev. Mod. Phys.* 42 (1970) 317.
- [31] 坂田亮, 「熱電変換—基礎と応用—」, 裳華房 2005.
- [32] L. Onsager, *Phys. Rev.* 37 (1931) 405.
- [33] M. Kh. Balapanov, I. B. Zinnurov and G. R. Akmanova, *Phys. Solid State* 48 (2006) 1868.
- [34] G. Mahan, B. Sales, J. Sharp 原著, パリティ 12 (1997) 12.
- [35] 滝沢博胤, *金属* 68 (1998) 1059.
- [36] K. Shahi, *Phys. Stat. Solidi (a)* 41 (1977) 11.
- [37] R. P. Hermann, R. Jin, W. Schweika, F. Grandjean, D. Mandrus, B. C. Sales and G. J. Long, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 135505.
- [38] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts and B. O'Quinn, *Nature* 413 (2001) 597.
- [39] K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis and M. G. Kanatzidis, *Science* 303 (2004) 818.
- [40] A. Majumdar, *Science* 303 (2004) 777.
- [41] H. Ohta, *materials today* 10 (2007) 44.
- [42] 河本邦仁, *応用物理* 76 (2007) 1374.
- [43] 太田裕道, *セラミックス* 42 (2007) 592.
- [44] K. H. Lee, S. W. Kim, H. Ohta and K. Koumoto, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 063717.
- [45] 大瀧倫卓, *金属* 68 (1998) 1101.
- [46] 舟橋良次, 浦田さおり, *応用物理* 77 (2008) 45.

第2章

ペロブスカイト型酸化物の熱膨張とイオン伝導 ～化学結合論の観点からのアプローチ～

熱膨張は材料の設計指針を与える重要な因子であるため、多くの研究がなされている[1]。機能性セラミックスの分野で注目され、固体電解質型燃料電池（SOFC）の電極として利用されるペロブスカイト型酸化物について、その熱膨張率とイオン伝導率は比例関係にあることが報告されている[2]。この章では、熱膨張とイオン伝導を結合論の観点から議論することによって、熱膨張率とイオン伝導率の関係を明らかにする。

2.1. 背景

機能性材料として期待されるペロブスカイト化合物は、イオン伝導メカニズムや構造の安定性を明らかにするため、温度・組成・構造・圧力・欠陥などに関して多くの研究がなされている[3-9]。

第1章で述べたが、化学量論的組成 ABO_3 の理想的なペロブスカイト構造は立方晶であり、Aサイトには12個のOイオンが配位し、Bサイトは6個のOイオンに囲まれ、八面体を形成する。複合ペロブスカイト酸化物 $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_{3-\delta}$ は、部分置換や構成原子の酸化数によって、価数の変化やイオン欠陥 δ が誘起されて釣り合いをとる。計算においては、このような欠陥の影響も考慮に入れた。本研究では、アニオン空孔（酸素欠陥 δ ）を考えている。

第2章

$$(E_g^\mu)^2 = (E_h^\mu)^2 + (C^\mu)^2. \quad (2.2)$$

ここで,

$$E_h^\mu = \frac{39.74}{(d^\mu)^{2.48}} \text{ (eV)}, \quad (2.3)$$

$$C^\mu = 14.4b^\mu \exp(-k_s^\mu r_0^\mu) \left[Z_A^\mu - \frac{n}{m} Z_B^\mu \right] \frac{1}{r_0^\mu}, \text{ (eV)} \quad (n \geq m) \quad (2.4a)$$

$$C^\mu = 14.4b^\mu \exp(-k_s^\mu r_0^\mu) \left[\frac{m}{n} Z_A^\mu - Z_B^\mu \right] \frac{1}{r_0^\mu}, \text{ (eV)} \quad (m \geq n) \quad (2.4b)$$

$d^\mu = 2r_0^\mu$ は結合長(Å), $\exp(-k_s^\mu r_0^\mu)$ はThomas-Fermi遮蔽因子である. Z_A^μ と Z_B^μ はそれぞれAイオンとBイオンの価電子数, $b^\mu = \mathbf{b}(N_c^\mu)^2$ は補正係数である.

2.2.2. 複合結晶の熱膨張率

Zhang らによって, 複合結晶の熱膨張率を格子エネルギーから半経験的に見積る方法が報告されている[14]. 複合体中の部分式 $A_m B_n$ における各結合 μ の格子エネルギーは, ionic U_{mi}^μ と covalent U_{mc}^μ の2つの部分から成る.

$$U_{mn}^\mu = U_{mc}^\mu + U_{mi}^\mu, \quad (2.5)$$

$$U_{mi}^\mu = \frac{2540(\zeta_+^\mu)^2}{d^\mu} \alpha_{mn}^\mu \left(1 - \frac{0.4}{d^\mu} \right) f_i^\mu, \quad (2.6)$$

$$U_{mc}^\mu = 2100 \alpha_{mn}^\mu \frac{(\zeta_+^\mu)^{1.64}}{(d^\mu)^{0.75}} f_c^\mu. \quad (2.7)$$

ここで ζ_+^μ はカチオンの価数である.

各結合から見積もられる熱膨張係数 β_{mn}^μ は, 次のように与えられる.

$$\beta_{mn}^\mu = -3.1685 + 0.8376\gamma_{mn}^\mu, \quad (2.8)$$

$$\gamma_{mn}^{\mu} = \frac{k_B Z_A^{\mu} N_{CA}^{\mu}}{U_{mn}^{\mu} \Delta_A^{\mu}} \alpha_{mn}^{\mu}, \quad (2.9)$$

$$\alpha_{mn}^{\mu} = \frac{m(m+n)}{2n}. \quad (2.10)$$

ここで、 γ_{mn}^{μ} は格子エネルギーと熱膨張を結びつける経験的パラメータ、 k_B はボルツマン定数、 N_{CA}^{μ} はA原子カチオンの配位数、 Δ_A^{μ} は周期律表での位置に依存する補正項である。式中の数因子は実験値によって決められる。

複合結晶の系全体の熱膨張率 β は、

$$\beta = \sum_{\mu} F_{mn}^{\mu} \beta_{mn}^{\mu} \quad (10^{-6} \text{K}^{-1}), \quad (2.11)$$

と書ける。ここで F_{mn}^{μ} は複合系における結合タイプ μ の割合である。複合系の熱膨張率は、単純近似として2元系の一次結合で表される。

2.3. 結果と考察

2.3.1. ペロブスカイト化合物のイオン度と熱膨張率の計算

ペロブスカイト型酸化物 $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_{3-\delta}$ ($A, A' = \text{La, Pr, Sr} / B, B' = \text{Fe, Co, Mn}$) および ABO_3 ($A = \text{La, B} = \text{Al, Cr, Fe, Ga, Rh, Ti, V}$) におけるイオン度と熱膨張率 β の相関を Fig. 2.2. ~ Fig. 2.4. に示す[15]。図中のローマ数字はカチオンの価数で、II-IIIは $A^{2+} \cdot B^{3+}$ を示す。計算において、有効イオン半径はUllmannらとUbicのデータを使った[16,17]。Ullmannらのイオン半径は、酸素欠陥や単位セル体積などを考慮して見積もられている。従って、複合系の計算結果には欠陥の影響も含まれている。Ubicはアニオンもカチオンもきっちり詰まっている格子を仮定している。

Fig. 2.2. は、A-O間のイオン度に対する系の熱膨張率を示す。A-O結合について、III-III族ではイオン度の増加と共に系の熱膨張率が減少している。一方、Fig. 2.3. に示すように、B-O結合ではイオン度の増加に伴い熱膨張率がわずかに増加する。B-O結合の方が、A-O結合よりもイオン度が小さいのは、B-O間の結合長はA-O間より短く、軌道の重なり合いによって共有性が大きいからである。

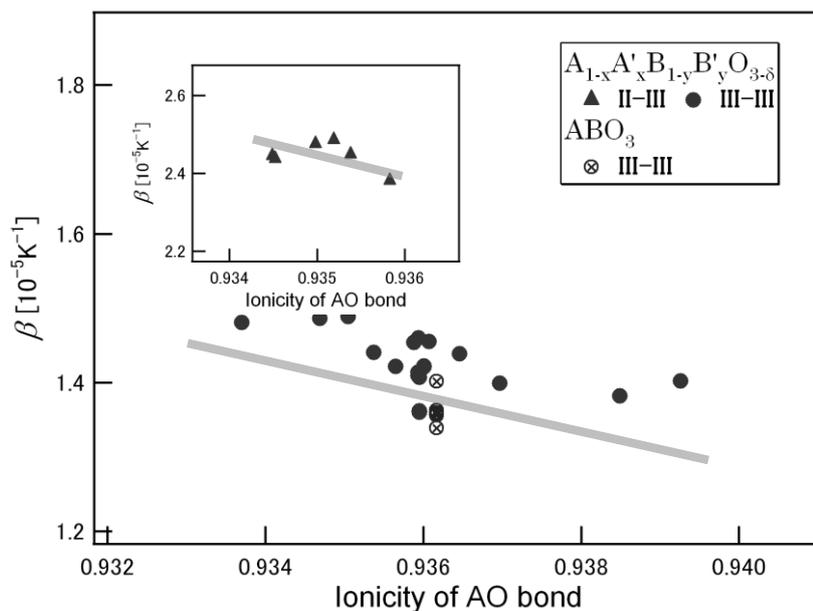


Fig. 2.2. 熱膨張率とA-O結合のイオン度

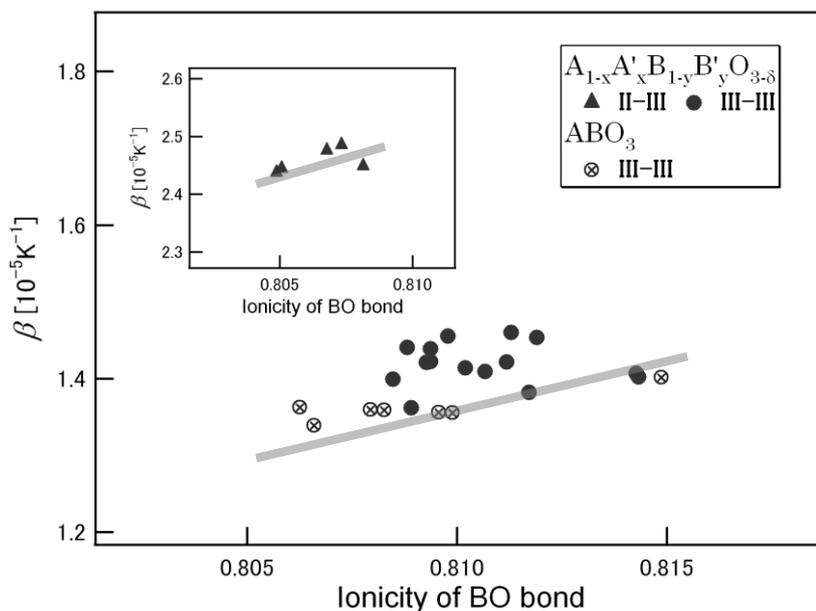


Fig. 2.3. 熱膨張率とB-O結合のイオン度

得られたイオン度の値 f_i^{AO} , f_i^{BO} から, A-OとB-O結合で熱膨張率の振る舞いが異なることが分かる. ここで, II-III族について触れておく. Fig. 2.2.~ Fig. 2.4.を見ると, II-III族の熱膨張率 β はIII-III族に比べて大きい. これは, Aサイトイオンの価数 $\zeta_A^{\#}$ が

小さいことに起因している。式(2.6)及び(2.7)に示すように、格子エネルギー U_{mn}^{μ} と価数 ζ_{\pm}^{μ} は比例関係にある。また、式(2.8)、(2.9)より、熱膨張率は格子エネルギーの逆数に比例するので、II-III族の熱膨張率はIII-III族に比べて大きい値をとる。

Fig. 2.4は、A-O結合とB-O結合のイオン度の差 Δf_i 、 $|f_i^{AO} - f_i^{BO}|$ に対する熱膨張率を示す。化学式 $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_{3-\delta}$ と ABO_3 で表される様々なペロブスカイト型酸化物において、イオン度の差が大きくなるに従って、熱膨張率が減少する傾向がみられる。

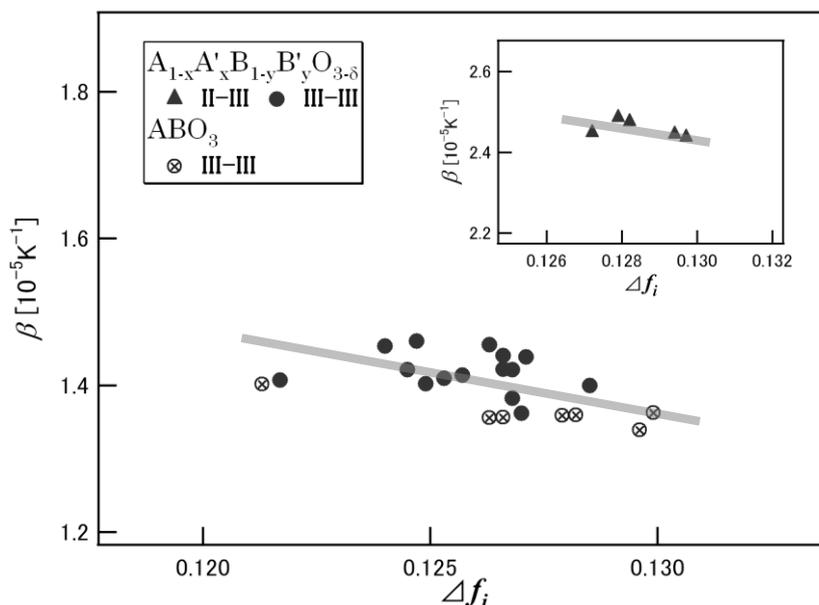


Fig. 2.4. A-O結合とB-O結合のイオン度の差 Δf_i に対する熱膨張率

2.3.2. イオン度の差とイオン伝導度および熱膨張率の実験値

Fig. 2.5に $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ 系のいくつかの組成における、A-O結合とB-O結合のイオン度の差 Δf_i に対する熱膨張率(30–1000°C)と酸素イオン伝導率 σ_o (800°C, air)の実験値[2]の振舞いを示す[18]。熱膨張率は計算で得られた結果と同じように差が大きくなるに従って、熱膨張率が減少することが分かる。また、イオン伝導率も同様の振舞いを示す。Fig. 2.6に、複合酸化物におけるイオン度の差と熱膨張率およびイオン伝導度の関係を示す[15]。

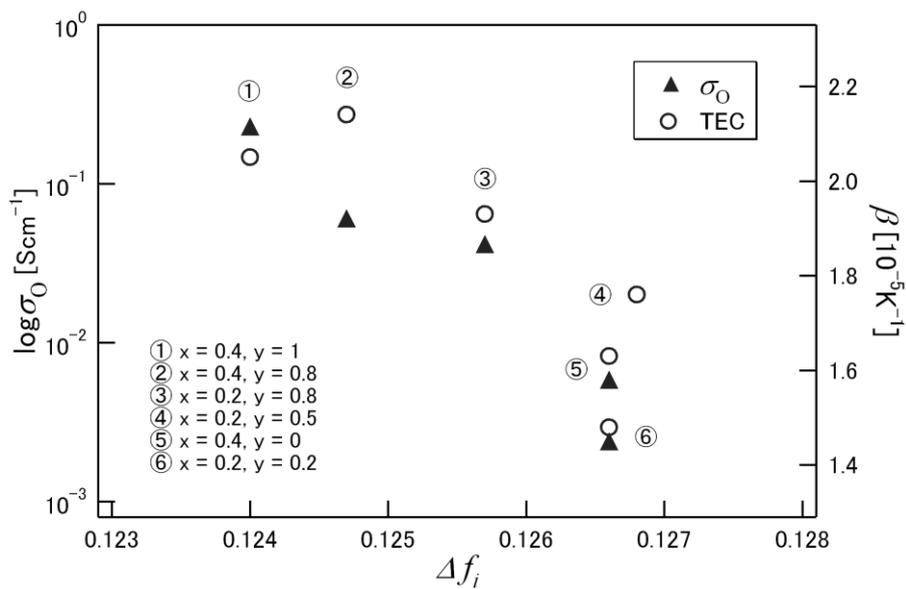


Fig. 2.5. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ における熱膨張率(30–1000°C)と酸素イオン伝導率 σ_O (800°C, air) の実験値とイオン度の差 Δf_i の関係

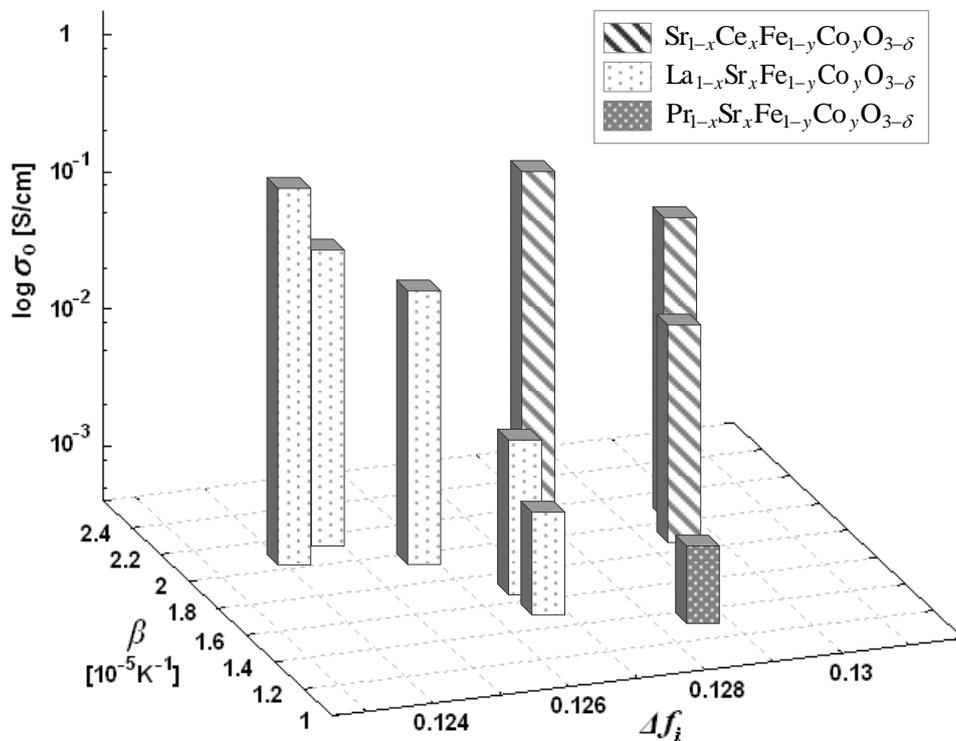


Fig. 2.6. $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_{3-\delta}$ におけるイオン度の差 Δf_i に対する熱膨張率とイオン伝導度

結晶内の結合とペロブスカイト構造内の安定性を考える前に、まず原子の振動について考える。鉛系複合ペロブスカイト化合物および $AGaO_3$ ($A: La, Pr, Nd$) におけるラマンや赤外吸収分光法の実験によると[19,20], B-O結合に関連するモードはA-O結合のモードより振動数が大きい。ペロブスカイト構造をもつ全ての化合物がそうであるとは限らないが、この結果は、B-O間結合の方が強く結びついていることを示唆する。ラマン及び赤外吸収分光実験の詳細については、後の2.3.5項で述べる。

このような背景を踏まえ、結合のイオン度について考える。イオン度の差 Δf_i が大きく、A-O間とB-O間の結合形態に差があるとき、酸素はBイオンと強く結びつき、Bサイト周りに局在すると考えられる。これを概念図Fig. 2.7の(A)に示した。これに対して、Fig. 2.7の(B)に示すように、イオン度の差が小さい、すなわちA-O間とB-O間の結合状態が近いとき、酸素イオンはAサイトとBサイトのイオン、どちらとも結合が可能になる。これによって酸素はBサイト周りで局在せず、不安定性が増加する。その自由度の増加によって酸素イオンの振動振幅と非調和性が大きくなる。このような効果がイオンの移動度や熱膨張率の増加を引き起こすと考えられる。

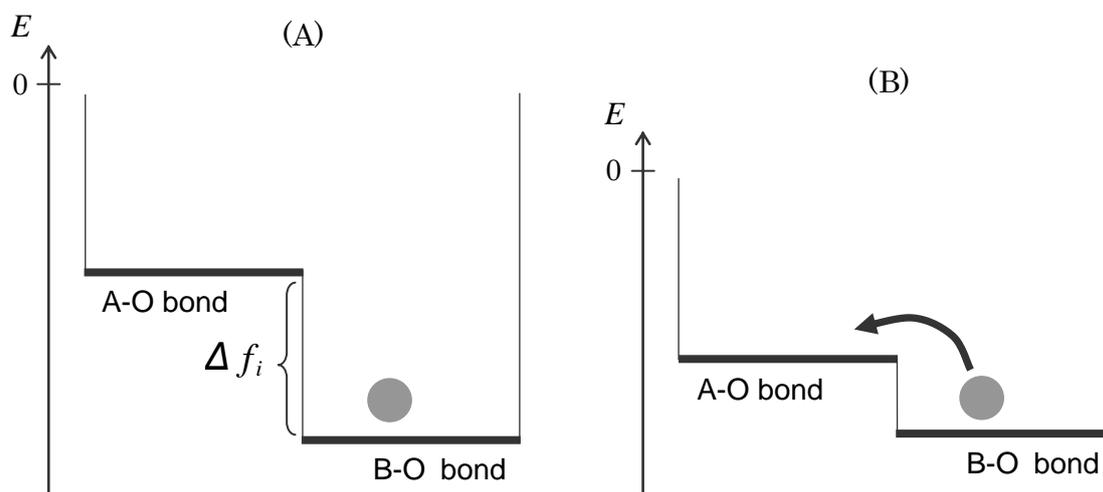


Fig. 2.7. イオン度の差が大きい場合(A)と小さい場合(B)の酸素イオンの振舞い

2.3.3. イオン度とトレランスファクター

Fig. 2.8.に $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{B}, \text{B}' = \text{Fe}, \text{Co}$) のイオン度の差とトレランスファクターの関係を示す[21]. 図中の▲はII-III族, ●はIII-III族を表す. Fig. 2.8.から, II-III族もIII-III族も同一直線上に位置していることが分かる. 図から, イオン度の差が小さい時はt-factorは1に近い値をとるが, 差が大きくなるに従って, 理想的ペロブスカイト構造から離れることが分かる.

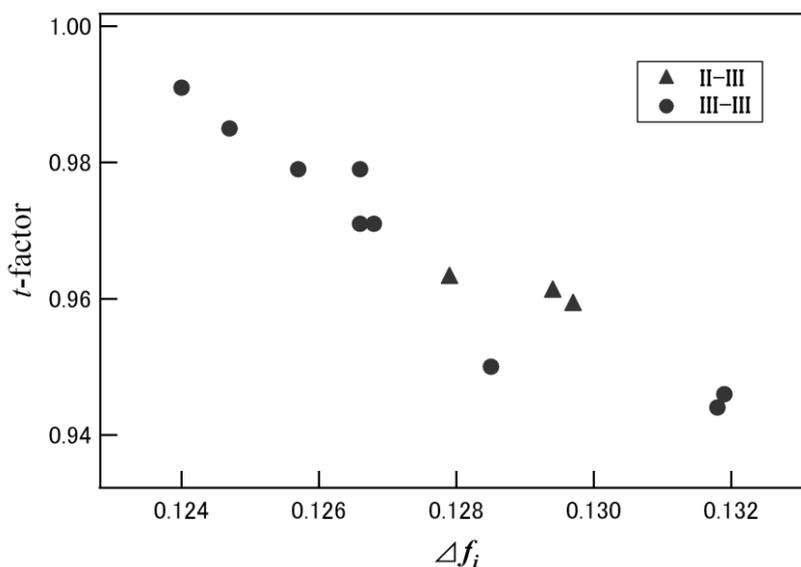


Fig. 2.8. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_{3-\delta}$ のイオン度の差とトレランスファクターの関係

2.3.4. イオン度と比自由体積

イオン度の差と単位セルあたりの自由体積の関係をFig. 2.9.に示す[21]. 自由体積は $V_{f,s} = (\text{unit cell volume} - \text{occupied space}) / \text{unit cell volume}$ と定義される[16]. 占有体積は占有している全てのイオンの和である. II-III族はIII-III族に比べて欠陥が多い. このような欠陥量が多い物質 (▲) の自由体積は比較的大きくなっている. これは自由体積が空孔の影響を受けていることを示唆する. 図から分かるように, イオン度の差 Δf_i が大きくなるに従い自由体積は増加している.

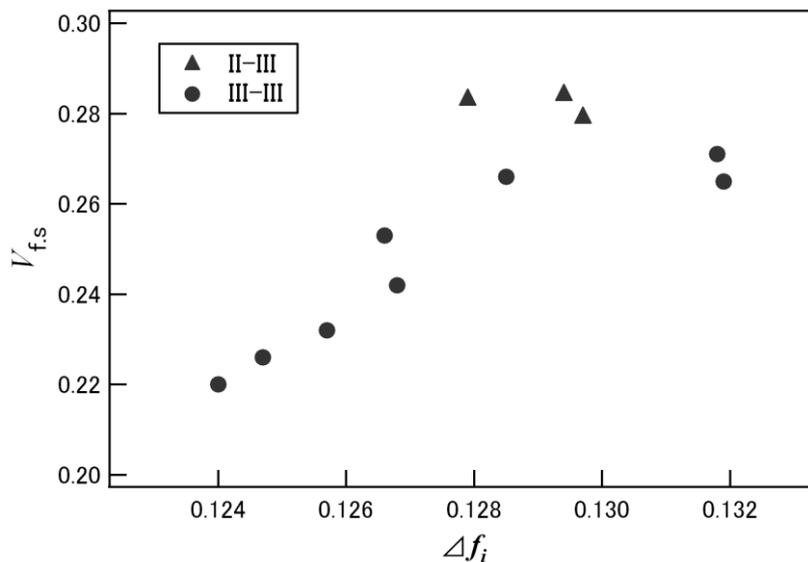


Fig. 2.9. 単位セルあたりの自由体積とイオン度の差

Fig. 2.9.は以下のような物理的描写を与える。前述のとおり，A-O結合とB-O結合のイオン度の差 Δf_i が大きいとき酸素イオンは局在するが， Δf_i が小さく結合状態が近いときは，酸素イオン位置の不安定性が増し，酸素イオンはBイオン周り以外にも分布するようになる。これはイオン及び結合電子の存在領域の広がりを示唆する。このような場合，Fig. 2.10.(B)に示すように，単位体積あたりイオンが占める有効体積は増加し，自由体積 $V_{f,s}$ は小さくなると考えられる。

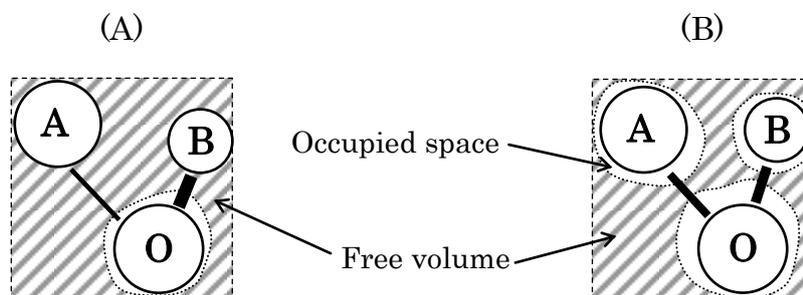


Fig. 2.10. A-O および B-O 結合のイオン度の差と自由体積の概念図

2.3.5. ラマンおよび赤外分光法

2.3.1.に示したように、ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 における各結合に対する結合性の計算から、A-O 結合は B-O 結合よりもイオン度が大きいことが分かる。これは先行研究においても同じ結果が得られている[12,13]。ここでは、2.3.2.の考察で触れたラマン分光及び赤外分光実験の一例を紹介する[19,20]。ペロブスカイト構造における A-O および B-O の結合に関連する振動モードを調べ、結合の強さを考察する。

Fig. 2.11.に反強誘電性を示す鉛系複合ペロブスカイト酸化物 $Pb(Yb_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ (PYT) の 10 ~ 250K の各温度におけるラマンスペクトルを示した[19]。

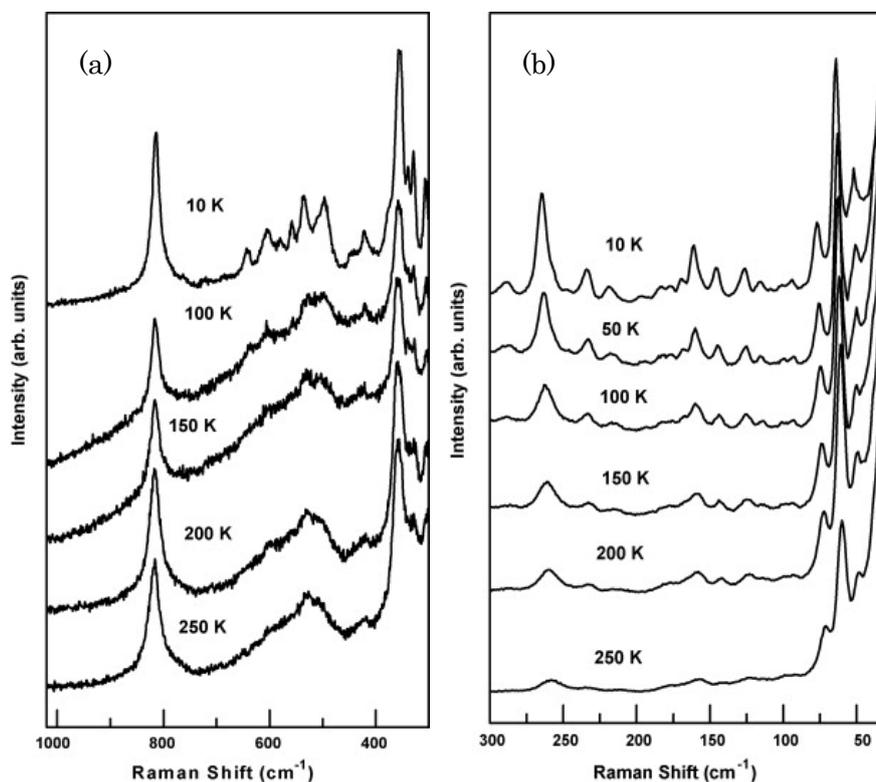


Fig. 2.11. $Pb(Yb_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ の各温度におけるラマンスペクトル (a) $1020\text{-}300\text{ cm}^{-1}$, (b) $300\text{-}20\text{ cm}^{-1}$ [19]

Fig. 2.11.(a)の 817 cm^{-1} に現れているピークは、B-O-B 方向に沿った酸素イオンの振動 (A_{1g} mode) であり、モードの振動数は主に B-O 結合の強さに影響を受ける。この A_{1g} mode は完全対称性をもつ八面体の伸縮モードである。 518 cm^{-1} のピーク (F_{2g}

mode) は, BO_6 における O-B-O の対称曲げモードを表す. 303 と 358 cm^{-1} に見えるピーク (F_{2u} mode) は, A-O 結合に沿った酸素の振動, つまり A-O 結合の伸縮によるものである. また, Fig. 2.11.(b)の 60 cm^{-1} は A 原子の局在モードである.

以上の結果から, $\text{Pb}(\text{Yb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ において B-O 結合に関連するモード (A_{1g} , F_{2g} mode) は A-O 結合のモード (F_{2u} mode, A の局在モード) に比べて振動数が大きいことが分かる.

次に, AGaO_3 (A: La, Pr, Nd) 固溶体結晶のラマンおよび赤外吸収分光を見る[20]. Fig. 2.12.は, LaGaO_3 の $27 \sim 210^\circ\text{C}$ におけるラマンスペクトルを示す. LaGaO_3 は 150°C で斜方晶相から三方晶相に転移する.

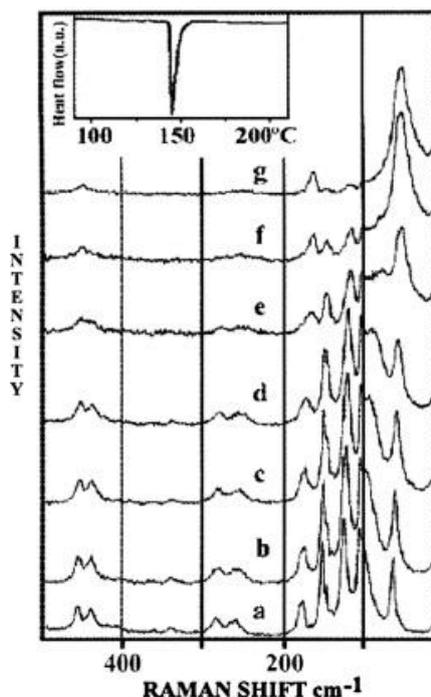


Fig. 2.12. LaGaO_3 のラマンスペクトルの温度依存性 (a) 27°C , (b) 50°C , (c) 90°C , (d) 120°C , (e) 150°C , (f) 180°C , (g) 210°C [20]

Fig. 2.12.中の室温 (斜方晶相) において 300 と 100 cm^{-1} に見られる 2つのモードは O_6 八面体の振動である. また, 170 cm^{-1} は A-O 結合の伸縮を表す. 高温 (三方晶相) において 245 cm^{-1} は八面体の傾斜モード, そして 164 と 116 cm^{-1} は A-O 面内のシフトを表す.

Fig. 2.13.に、 $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{GaO}_3$ の様々な組成に対する赤外吸収 (IR absorption) の変化を示す。

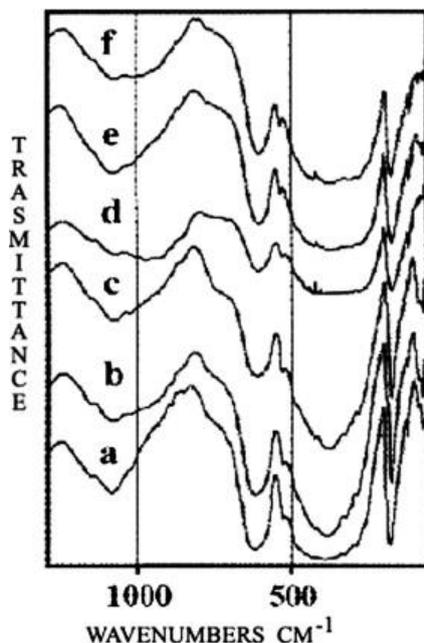


Fig. 2.13. $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{GaO}_3$ の赤外スペクトルの組成依存性 (a: $x=0 \rightarrow$ f: $x=1$) [20]

350 cm^{-1} を中心とした広い吸収バンドは、残留線効果* (Reststrahlen effect) によって生じたものと考えられる。 1100 cm^{-1} 付近のバンドは多数の構成元素の重ね合わせである。 522 cm^{-1} の弱い線と 608 cm^{-1} に見えるバンドは、 O_6 カゴ内部でのBイオンの振動であると推測される。また、 125 cm^{-1} と 180 cm^{-1} のバンドは、それぞれA-O結合の伸縮と曲げモードを表す。

以上のことから、 LaGaO_3 においても、B-O結合に関連する振動数はA-O結合よりも大きいことが分かる。

これらの結果は、ペロブスカイト構造 ABO_3 のB-OとA-O結合を比べたとき、B-O間の方が強く結合していることを示唆している。ペロブスカイト構造をもつ全ての化合物がそうであるかどうかは、更なる検証が必要である。

*残留線 (residual rays): イオン結晶は、結晶の赤外活性格子振動の振動数が遠赤外線の振動数と等しく、比較的長波長の赤外領域で共鳴吸収を起こす。この特定波長の吸収バンドでは反射率が90%に近づき、金属的反射を示す。この選択反射を数回くり返すと、結晶に固有な特定波長の赤外線だけが残る。これを残留線、または残存線という。

2.4. 章のまとめ

複合ペロブスカイト型酸化物の熱膨張とイオン伝導について、結合論の観点から議論した。A・O結合とB・O結合のイオン度の差に対する熱膨張率とイオン伝導率は、同じ振舞いを示すことがわかった。また、イオン度の差によって酸素イオンの動きやすさが増減し、それによって熱膨張率やイオン伝導の大小が決まる。イオン度の差とトレランスファクターは直線関係にあり、II-IIIとIII-IIIグループの違いは見られなかった。一方、イオン度の差と自由体積はほぼ比例関係を示すが、欠陥の多いII-III族は自由体積が大きい側に現れる。

参考文献

- [1] 中村哲朗, 「セラミックスと熱」, 技報堂出版 1985.
- [2] H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stöver and A. Ahmad-Khanlou, *Solid State Ionics* 138 (2000) 79.
- [3] R. K. Gupta, I.-J. Choi, Y.-S. Cho, H.-L. Lee and S.-H. Hyun, *J. Power Sources* 187 (2009) 371.
- [4] J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, J. C. Ruiz-Morales, B. E. Buegler, P. Núñez and L. J. Gauckler, *J. Power Sources* 159 (2006) 914.
- [5] M. Dawber, K. M. Rabe and J. F. Scott, *Rev. Mod. Phys.* 77 (2005) 1083.
- [6] R. Schneider, D. Kießling and G. Wendt, *Appl. Catal. B* 28 (2000) 187.
- [7] S. P. S. Badwal, S. P. Jiang, J. Love, J. Nowotny, M. Rekas and E. R. Vance, *Ceram. Int.* 27 (2001) 419.
- [8] M. Al Daroukh, V. V. Vashook, H. Ullmann, F. Tietz and I. Arual Raj, *Solid State Ionics* 158 (2003) 141.
- [9] S. J. Skinner, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 113.
- [10] J. C. Phillips and J. A. Van Vechten, *Phys. Rev. Lett.* 22 (1969) 705.
- [11] B. F. Levine, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 1463.
- [12] Z. J. Wu and S. Y. Zhang, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 4270.
- [13] H. Li, S. Zhang, S. Zhou and X. Cao, *Mater. Chem. Phys.* 114 (2009) 451.
- [14] S. Zhang, H. Li, S. Zhou and T. Pan, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45 (2006) 8801.(TEC)
- [15] S. Taniguchi and M. Aniya, *Integrated Ferroelectrics* 115 (2010) 18.
- [16] H. Ullmann and N. Trofimenko, *J. Alloys Compd.* 316 (2001) 153.
- [17] R. Ubic, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 3326.
- [18] S. Taniguchi and M. Aniya, *J. Phys. Soc. Jpn.* 79 (2010) Suppl. A 106.
- [19] D. Rout, V. Subramanian and V. Sivasubramanian, *Vibrational Spectroscopy* 46 (2008) 22.
- [20] P. Byszewski, R. Aleksiyko, M. Berkowski, J. Fink-Finowicki, R. Diduszko, W. Gebicki, J. Baran and K. Antonova, *J. Molecular Structure* 792–793 (2006) 62.
- [21] S. Taniguchi and M. Aniya, *Adv. Sci. Technol.* 72 (2010) 343.

第3章

イオン導電体における熱膨張とイオン伝導のモデル

固体における熱膨張現象の主な原因は格子振動の非調和性にあり、熱膨張率の大きさは原子間ポテンシャルの形状によって決まる。また、イオンの伝導は活性化エネルギーに大きく依存し、物質によって決まる原子間ポテンシャルとも密接に関係している。第2章では、ペロブスカイト型酸化物の熱膨張とイオン伝導を化学結合論の観点から議論し、その関係を明らかにした。この章では、原子間ポテンシャルを用いた活性化エネルギーの理論的モデルを提案し、イオン導電体の熱膨張率とイオン伝導率の具体的な結びつきを議論する。また、モデルの妥当性を検討するため実験結果との比較を行い、モデルをもとに実験値を解析する。

3.1. 理論

3.1.1. 熱膨張率を決定している要因

過去に行なわれた議論によると、熱膨張率とポテンシャルを特徴づけるパラメータの関係は次式で表される[1]。

$$\beta(T) = \frac{3k_{\text{B}}b}{2r_0D} \left(\frac{T}{\theta_{\text{D}}} \right)^3 g(x_{\text{D}}) \quad (3.1)$$

ここで、 $\beta(T)$ は線熱膨張率、 r_0 はポテンシャルが最小となる距離、 D はポテンシャルの深さ、 b はポテンシャルの幅、 $g(x_{\text{D}})$ はデバイ関数である。式(3.1)から、原子間

ポテンシャルの形状と物質の熱膨張は密接に関係していることが分かる。一方、ポテンシャルの形状は原子の安定性とイオン伝導の活性化エネルギーを結びつける。

3.1.2. モデル

Ruffa の理論[2]によると、Morse ポテンシャルにおいて、主量子数が n である状態の振動子エネルギーは

$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) - \left\{ \frac{(h\nu)^2}{4D} \right\} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (3.2)$$

と表される。ここで、 $h\nu$ と n は結晶中で原子位置周りに形成されるポテンシャルの中で振動する粒子の振動エネルギーと量子数である。

ポテンシャル中における安定位置でのエネルギーの平均値を E_0 、拡散するときの平均エネルギーを E_n とし、これらの差によって活性化エネルギー E_a を表す (Fig. 3.1).

式(3.2)から導かれる E_a の式をまとめると次のようになる。

$$E_a = E_n - E_0 = \varepsilon \left\{ 1 - \xi \frac{\varepsilon_0}{D} \right\}. \quad (3.3)$$

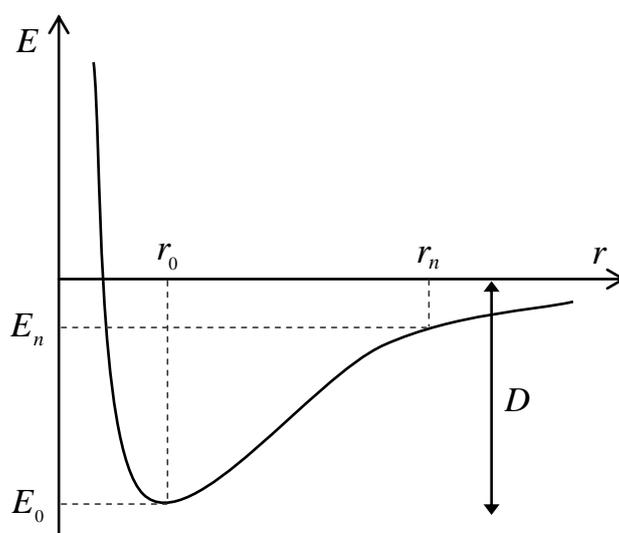


Fig. 3.1. 原子間ポテンシャルの概念図

第3章

ここで、 ε は結晶中で原子位置周りに形成されるポテンシャルの中で振動する粒子の振動エネルギー ($\varepsilon = nh\nu$)、 ε_0 はエネルギーの単位、 ξ は係数、 D は原子間ポテンシャルの深さである。

式(3.3)に式(3.1)を代入し、活性化エネルギーと熱膨張率を結びつけると、

$$E_a = \varepsilon \left\{ 1 - \xi \varepsilon_0 \frac{2r_0\beta}{3k_B b g(x_D)} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^3 \right\} \quad (3.4)$$

となる。得られた活性化エネルギーの式(3.4)を $\sigma = \sigma_0 \exp[-E_a/k_B T]$ に代入すると、

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \varepsilon \left\{ 1 - \xi \varepsilon_0 \frac{2r_0\beta}{3k_B b g(x_D)} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^3 \right\} \right] \quad (3.5)$$

を得る。式(3.5)の対数を取り、一定温度に対して式をまとめると、イオン伝導度 σ と熱膨張率 β は、

$$\log \sigma = A + B\beta, \quad (3.6)$$

と書ける。ここで、 A 及び B は物質によって決まる定数であり、次のように表される。

$$A = \log \sigma_0 - \frac{\varepsilon}{k_B T}, \quad B = \frac{2\varepsilon r_0 \xi \varepsilon_0}{3k_B^2 T b g(x_D)} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^3. \quad (3.7)$$

ペロブスカイト型酸化物をはじめ、イオン伝導を示す各物質群において、この関係式が成り立つかどうかを検証し、また、得られた式の妥当性を検討するため、実験結果との比較を以下で行う。

3.2. 結果と考察

3.2.1. 実験結果との比較

Fig. 3.2. はイオン伝導を示す様々な物質における熱膨張率とイオン伝導度の関係を示す。この図は第2章の Fig. 2.1. で示したペロブスカイト化合物の結果[3]を含む。

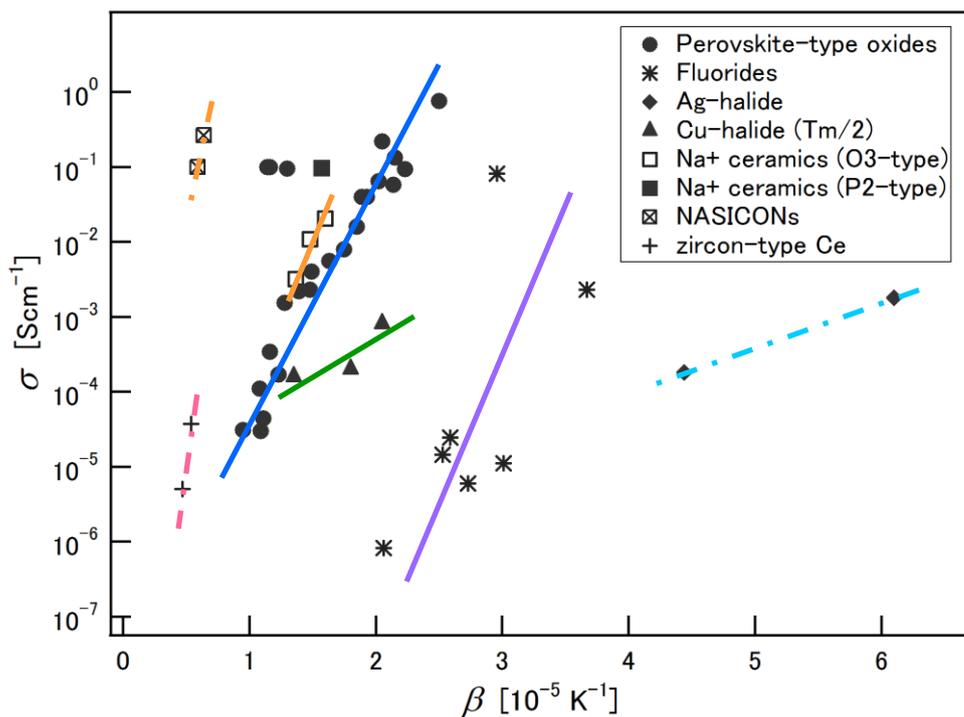


Fig. 3.2. イオン導電性を示す様々な物質における熱膨張率とイオン伝導度の関係

ペロブスカイト型酸化物を始め、 Na^+ イオン伝導セラミックス[4]、銀または銅ハライド[5-10]、フッ化物[11-13]など、イオン導電性を示す物質は導出された関係式(3.6)に従っている。2点しかない物質に関しては、予想として破線を引いている。次に、これらの物質群について、イオン伝導度と熱膨張率の具体的な関係式をそれぞれ求める (Fig. 3.3. ~ Fig. 3.5.) .

3.2.2. 実験値の解析

Ullmann によって報告されているペロブスカイト型酸化物の熱膨張率 β (TEC, 30–1000°C) と酸素イオン伝導度 σ_0 (800°C, air) の関係は (Fig. 2.1. 参照) , $\log \sigma_0 = -7.08 + 2.9 \times 10^5 \beta$ である[3].

Fig. 3.3.~Fig. 3.5.に、 Na^+ イオン導電体、銀ハライドおよびフッ化物の熱膨張 β とイオン伝導度 σ の関係を示す.

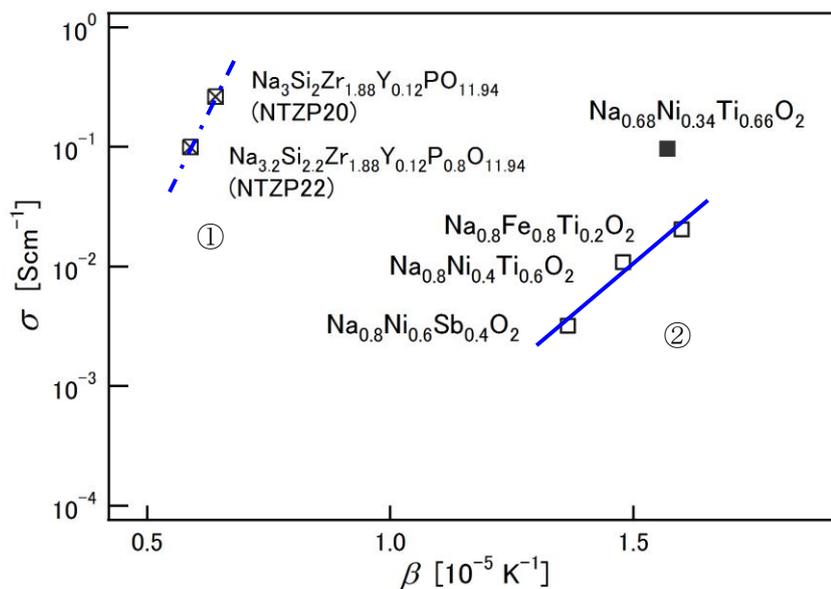


Fig. 3.3. Na⁺イオン導電体の熱膨張率とイオン伝導度の関係 (573K)

① $\log \sigma = -5.70 + 8.12 \times 10^5 \beta$, ② $\log \sigma = -7.15 + 3.43 \times 10^5 \beta$

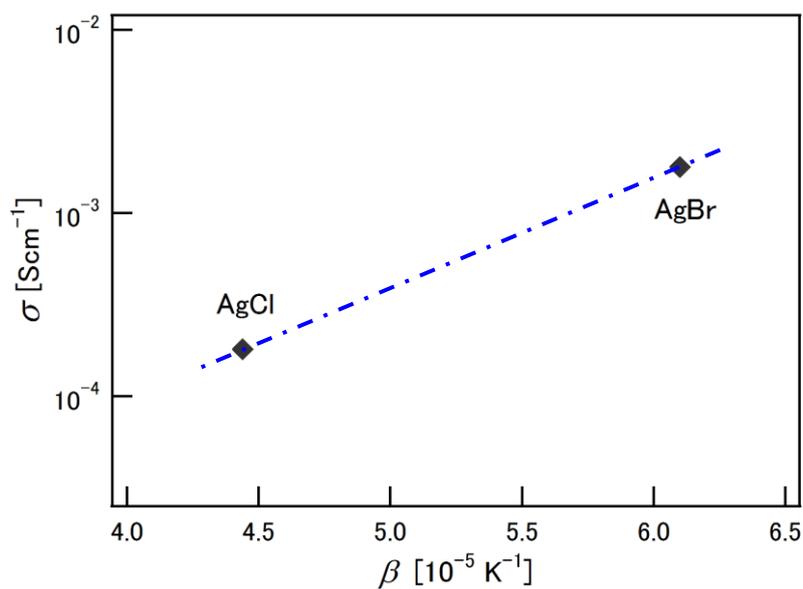


Fig. 3.4. 銀ハライドの熱膨張率とイオン伝導度の関係 (573K)

$\log \sigma = -6.40 + 0.60 \times 10^5 \beta$

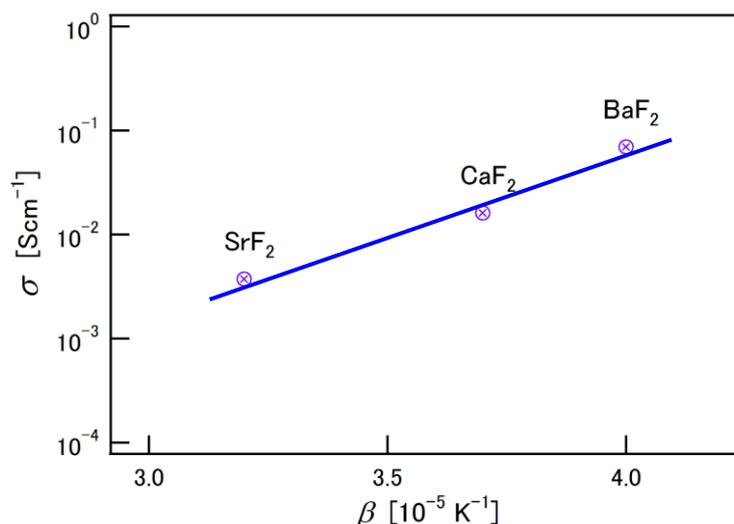


Fig. 3.5. フッ化物の熱膨張率とイオン伝導度の関係 (1200K)

$$\log \sigma = -7.40 + 1.56 \times 10^5 \beta$$

関係式(3.6), (3.7)によると, イオン伝導度 σ は熱膨張率 β に依存しない項 A と依存する項 B の2つの項からなる. 式(3.6)を具体的な物質に当てはめると, σ に対する寄与は, 第一項 A が80~90%, 第二項 $B\beta$ は10~20%となり, A が σ に対して支配的であることが分かる. 式(3.7)から, ある温度 T において注目イオンがどのような振動エネルギーをもつかによって A の値が決まることが分かる. これを用いて実験値を解析する.

各物質群において得られた関係式をもとに, 実験値を解析した結果を表3.1.に示す.

Table 3.1. $\sigma - \beta$ 相関から見積もられる物理量

System	Temperature [K]	ε [eV]	$n\nu$ [Hz]	E_a/ε
Perovskite-type Oxides	527	0.83	2.0×10^{14}	1.1
Na ⁺ conducting ceramics	573	0.40 0.44	9.6×10^{13} 1.1×10^{14}	0.9 1.0
Ag-halides	500	0.59	1.4×10^{14}	1.4
Fluorides	1200	1.75	4.2×10^{14}	1.0

ε はイオン伝導度 σ と熱膨張率 β の相関から見積もられる粒子の振動エネルギー， nv は $\varepsilon = nh\nu$ から得られる振動数である．振動数に対しては，原子振動の約 10 倍の値が得られた．また，イオン輸送の活性化エネルギーの実験値とポテンシャル内における振動エネルギー ε を比較すると， E_a/ε はほぼ 1 であることが分かる．Ag ハライドにおいて E_a/ε の比が 1 からずれていることが分かる．式(3.3)によると，1 からのずれは非調和性に起因する項と共に増える．このことは，Ag ハライドが示す強い非調和性と符合する．

3.3. 章のまとめ

イオン導電体の熱膨張率とイオン伝導率を結びつける理論的モデルを提案した．モデルの妥当性を検討するため，実験結果との比較を行ったところ，ペロブスカイト型酸化物を始め，イオン導電性を示す様々な物質群がこの関係式に従うことを明らかにした．また，モデルをもとに実験値を解析し，各物質群の相関から見積もられる粒子の振動エネルギーはイオン拡散の活性化エネルギーとほぼ同等の値をもつことを示した．

参考文献

- [1] A. R. Ruffa, *J. Mater. Sci.* 15 (1980) 2258.
- [2] A. R. Ruffa, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 2504.
- [3] H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stöver and A. Ahmad-Khanlou, *Solid State Ionics* 138 (2000) 79.
- [4] O. A. Smirnova, R. O. Fuentes, F. Figueiredo, V. V. Kharton and F. M. B. Marques, *J. Electroceram.* 11 (2003) 179.
- [5] R. D. Fouchaux and R. O. Simmons, *Phys. Rev.* 136 (1964) A1664.
- [6] P.G. Strelkov, *Nature* 139 (1937) 803.
- [7] B. R. Lawn, *Acta Cryst.* 17 (1964) 1341.
- [8] H. C. Abbink, *J. Phys. Chem. Solids* 27 (1966) 205.
- [9] H. Wakabayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 17 (1962) 292.
- [10] J. B. Boyce, T. M. Hayes and J. C. Mikkelsen, Jr., *Phys. Rev. B* 23 (1981) 2876.
- [11] R. B. Roberts and G. K. White, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 19 (1986) 7167.
- [12] L. A. Acuna and M. F. Ortiz, *J. Phys. Chem. Solids* 46 (1985) 401.
- [13] J. Oberschmidt and D. Lazarus, *Phys. Rev. B* 21 (1980) 5823.

第4章

イオン伝導の輸送熱と活性化エネルギー

超イオン導電体の熱起電力測定から求められる輸送熱 Q と活性化エネルギー E_a の関係を説明するいくつかのモデルが提案され、イオン伝導メカニズムについて議論されているが、統一的な理論はない。我々は、イオン導電体における輸送熱 Q の理論的モデルを提案している[1]。モデルによると、どのようなフォノンがイオンの拡散に寄与するかによって、 Q と E_a の関係が決まる。モデルを基にイオン輸送のメカニズムを検討することにより、いくつかの予測が立てられる。この予想の妥当性を検証するため、モデルと実験との比較を行った結果について述べる。

4.1. 背景

物質中に温度差があるとき、イオンの移動が生じ、そこに電位差が生じる。これはゼーベック効果として知られる熱電現象である(1.7.1.参照)。初期の熱電効果の研究は、ゼーベック係数が数十 $\mu\text{V/K}$ の値を示す金属で行われた。しかし、20世紀半ばから、その焦点は高い熱起電力をもつ半導体へ移っていった。また1997年の寺崎らの研究[2]以来、熱電材料としての酸化物半導体が注目されている。ペロブスカイト型酸化物は、多様なイオンを含む化合物を合成でき、欠陥の生成に対して許容度が大きい。そのため、半導体として[3-5]だけでなく混合導電体として[6-9]の性質も併せもつ。イオン導電体に対する熱電効果の研究は、1970年から1990年代にかけて盛んに研究されていたが、基礎的観点からの理解はまだ不十分である。例えば、超イオン導電体の熱起電力測定から求められる輸送熱 Q は、イオン輸送の活性化エネルギー E_a と同程度の

値をとるということが実験的に知られている。しかしながら、その起源についてはっきりとは分かっていない。また、実験データを注意深く見ると、 Ag_2HgI_4 等のように、 $Q < E_a$ となっているものや[10], AgI-AgBr 系[11]のように $Q > E_a$ となっているものがある。理論的な立場からは、例えば、 $Q = E_a$ は自由イオンモデル[12]の観点から理解できる。また、ポーラロン格子ガスモデル[13]や拡張格子ガスモデル[14]による議論では、 $Q < E_a$ となる。しかし、全てのデータを統一的に説明できるモデルは存在しないようである。

最近、格子力学的理論に基づいて、イオン導電体における輸送熱 Q と活性化エネルギー E_a の関係を説明する理論的モデルが提案された[1]。モデルによると、イオン拡散にどのようなフォノンが寄与するかによって、 Q と E_a の関係が決まる。モデルを基にイオン輸送のメカニズムについて検討することによって、いくつかの予想が立てられる。その予測の妥当性を検証するため、モデルと実験との比較を行ったところ、予想通りの結果が得られた[15]。

4.2. 理論

4.2.1. 熱輸送のモデル

イオン導電体では、輸送現象の一部、または全体が可動イオンによって支配され、イオンは電荷や熱を運ぶ。イオン結晶内のイオン拡散機構については、イオンがある位置から隣の位置へ飛び移ることによって拡散するホッピング理論がよく知られている。また、超イオン導電体においては、イオンは単独ではなく、集団的に運動するという考えが示されている。物質中に温度差があるとき、その非平衡状態を緩和するため、フォノンおよび可動イオンによるエネルギーの流れが起きる。

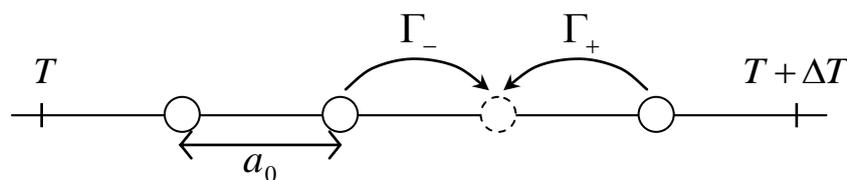


Fig. 4.1. 1次元での粒子の移動のイメージ

本モデルのキャリア移動のイメージをFig. 4.1.に示した. 空孔を含む1次元モデルを用い, 左右の温度差により起きる原子の拡散を考える. モデルにおいて, 濃度勾配はない ($\text{grad}n=0$) とする. 振動している原子は, あるとき隣接する空孔サイトに移動する. 粒子1個について, 左から右および右から左方向のジャンプ頻度を, それぞれ Γ_- , Γ_+ とおく. a_0 は格子間距離である.

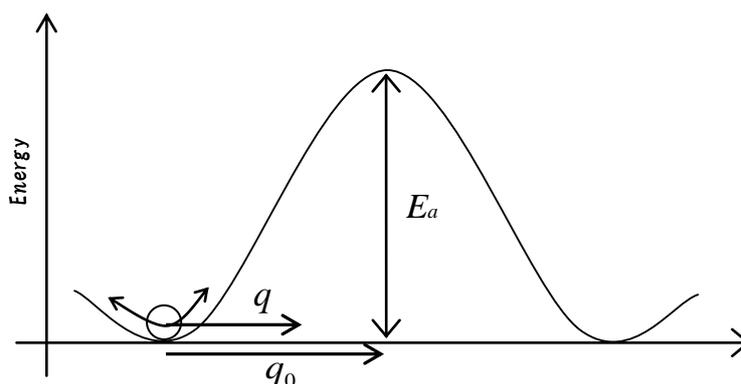


Fig. 4.2. 粒子の変位とジャンプ

Fig. 4.2.は, 粒子の変位とエネルギー障壁との関係を模式的に表している. 振動しているある原子がもつ変位を q とする. この変位 q が臨界変位 q_0 を超えたとき, 粒子はエネルギー E_a の山を越えて新しい位置へ移るとする.

ある原子の動きは, その原子が含まれる領域での格子振動による変位の重ね合わせにより記述できる[16]. いくつかの波が異なる位相をもつ場合, それらの重ね合わせによって, 時おりジャンプに必要な変位が得られる. 平衡位置からのずれを表す原子振動の変位 q は, 基準振動の重ね合わせとして

$$q = \sum_i \alpha_i M_i = \sum_i \alpha_i \varepsilon_i^{1/2} \cos \omega_i t, \quad (4.1)$$

と書ける. ここで, ε_i はモード M_i のエネルギー, α_i はモードの重み因子, i はモードを指定するインデックスである. 振動の変位 q が臨界変位を超えたとき, 原子はあるサイトから隣接空孔サイトへジャンプし, それを繰り返すことによって粒子が拡散する. イオンのジャンプ $q > q_0$ に必要な最小限のエネルギーは次のように与えられる,

$$E_a = q_0^2 \left(\sum_i \alpha_i^2 \right)^{-1}. \quad (4.2)$$

これは1つの原子が正規の位置から鞍点へ移動するための活性化エネルギーである。

粒子のジャンプ頻度は、振動が原子を隣接サイトに押しやる確率と平均振動数 \bar{f} との積により、

$$\Gamma = \bar{f} \exp \left[-\frac{q_0^2}{q^2} \right], \quad (4.3)$$

と書ける。ここでは、粒子変位と臨界変位の割合によってその確率を表している。

式(4.1)を式(4.3)に代入すると、

$$\Gamma = \bar{f} \exp \left[-\frac{q_0^2}{q_1^2} \right] = \bar{f} \exp \left[-\frac{q_0^2}{\gamma \sum \alpha_i^2 \varepsilon_i} \right], \quad (4.4)$$

を得る。ここで γ は変位 q を展開する際に表れる数値定数である。

ジャンプ頻度 Γ について (Fig. 4.1.参照), 系が平衡状態にある ($\text{grad}T = 0$) とき, ある原子が隣接する空孔に拡散するジャンプは等しい確率で起こり得る。しかし, 温度の勾配がある (非平衡状態) 系において, 高温側では原子の位置変化をもたらすフォノンが低温側より支配的であるため, 温度が高い方へジャンプする確率と, 低い方へジャンプする確率は異なる。よって, ジャンプ頻度をそれぞれ Γ_- (右向き), Γ_+ (左向き) とおく。イオンの流れは, 粒子数とジャンプ頻度により次式で表すことができる

$$j = na_0(\Gamma_- - \Gamma_+), \quad (4.5)$$

j はイオン流密度, n は単位体積当りの原子数 (粒子数密度) である。

温度勾配下でのモードのエネルギー ε_i は, ボルツマン輸送方程式を解くことにより,

$$\varepsilon_i = k_B T - k_B T \tau_i v_i \text{grad}T, \quad (4.6)$$

の形で与えられる。第1項は温度 T での熱平衡でのエネルギー, 第二項は熱平衡からのずれを表す。ここで v_i は

$$v_i = \frac{d\omega}{dk}, \quad (4.7)$$

であり、モードの速度（群速度）を表す。 τ_i はモードの緩和時間であり、フォノンの減衰過程に結びつく全ての相互作用を含むと考える。式(4.6)を用いて、温度勾配があるときのイオンの動きを考えてみる。

式(4.6)を式(4.4)に代入し、温度勾配が十分に小さいとして展開する。得られたジャンプ頻度を式(4.5)に代入すると、その流束密度 \vec{j} は

$$\vec{j} = na_0 \bar{f} \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T}\right] \left\{ \frac{2E_a l}{k_B T^2} \right\} \text{grad} T, \quad (4.8)$$

$$l = \frac{\sum_i \alpha_i^2 \tau_i v_i}{\sum_i \alpha_i^2}, \quad (4.9)$$

となる。ここで、 a_0 は格子間距離、 \bar{f} は格子の平均振動数、 k_B はボルツマン定数、 l は式(4.9)のように、モードの速度 v_i と緩和時間 τ_i を使って定義される量であり、平均自由行程 $\tau_i v_i$ の平均値を表す。

不可逆過程の熱力学によると、系に温度勾配があるとき、現象論的熱流速 \vec{j} の式は [17]

$$\vec{j} = -D \left(\frac{Qn}{k_B T^2} \text{grad} T \right), \quad (4.10)$$

と表される。ここで、 D は拡散係数で $D = a_0^2 \bar{f} \exp[-E_a/k_B T]$ と書ける。現象論的な式(4.10)とモデルによる流れの式(4.8)を比較すると、輸送熱 Q と活性化エネルギー E_a を結びつける関係式として次式を得る。

$$Q = \frac{2l}{a_0} E_a. \quad (4.11)$$

式(4.11)によると、輸送熱と活性化エネルギーの関係は l と a_0 によって決まる。本モデルでは、格子間距離 a_0 を一定としている。 Q/E_a と l の関係より、 l が大きいとき

$Q > E_a$ となる。逆に、 l が小さいときは、 $Q < E_a$ を与える。式(4.9)で表される l は長さの次元を持つ。

4.2.2. 考察と理論的予測

4.1.節で述べたが、超イオン導電体において、イオンの輸送熱 Q は、イオンの活性化エネルギー E_a と同程度の値をとる ($Q \approx E_a$) ということが実験的に知られている。これは、式(4.11)から、 $l \approx a_0/2$ に対応する。フォノンについての一般的概念からすると、フォノンモードの特征的長さを与える l と比較する対象が格子間距離 a_0 では、短すぎるように思われる。モデルの結果に対する物理的な意味は、 l に含まれるフォノン波長に注目することによって、以下のように解釈することが出来る。複雑化を避けるため、1次元モデルを用いて話を進める。また、イオンの格子間位置への移動は考えていない。重要なのは、イオン拡散過程にどのような波長のフォノンが寄与しているかを考えることである。

イオンの拡散に寄与する重要なモードは、短波長フォノンであると予想される。なぜなら、短波長極限、すなわちブリルアン・ゾーン境界では、どのフォノンモードも原子は互いに反対位相で運動しているからである。これは、Fig. 4.3.(a)で示す部分にあたる。一般的な分散関係を考えた場合、ゾーン境界近くでは分散曲線の傾きが小さい、つまり、群速度 v_i が小さい ($v_i \approx 0$)。式(4.1)で与えられる原子の振動において、そのような短波長フォノンが支配的であると、 l は非常に小さい値となる。また、イオンの拡散過程において、注目するサイト周辺に影響を与える振動は、音響フォノンと光学フォノンの両方が考えられる。 l が正の値をとることから、音響モードのイオン拡散への寄与は無視できない。このように、モデルはイオン拡散における音響モードの重要性を示唆する。

式(4.11)より、どのようなフォノンがイオンの拡散に寄与するかによって、 l の値が変化し、 Q と E_a の関係が決まる。本モデルで得られた概念においては、単独でジャンプする個々のイオンの動きに、長波長フォノンの成分が含まれることが重要になる。これは例えばFig. 4.3.(b)の領域にあたるフォノンに対応する。イオンジャンプに主要な影響を与える短波長フォノンに、長波長フォノンの要素が入ってくることによって、イオ

ンの運動で位相が揃った部分が出現し、それらのイオンは集団的に移動する。

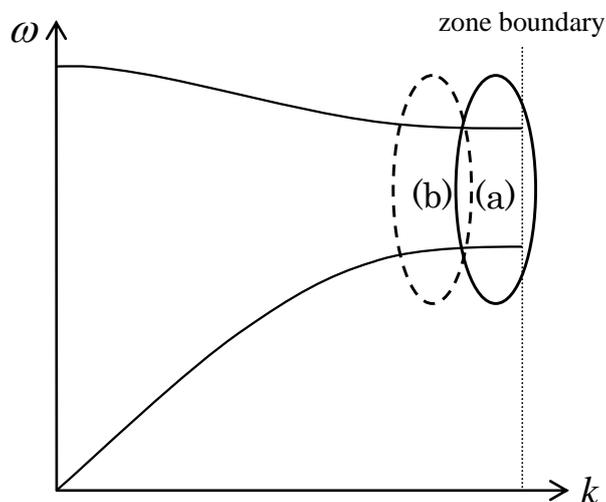


Fig. 4.3. フォノンの分散関係

Fig.4.4.に1次元でのイオンジャンプのイメージを示す。空孔まわりのイオンが正規格子位置での振動から外れて、空孔に原子が移動するためには、異なる位相をもついくつかの波が必要となる。隣り合う原子が違う位相で運動すると、ある瞬間にイオンが飛び出す。Fig.4.4.(A)は短波長極限での原子振動のイメージ図である。主要なフォノンが短波長であるとき、イオンは単独で拡散する。一方、モデルからは、粒子の運動が長波長成分の影響を受けると、同位相で振動する粒子群が現れ、それらのイオンは連動して集団移動すると考えられる (Fig. 4.4.(B))。

これらの知見は、超イオン導電体のイオン拡散メカニズムと結びつく。超イオン導電体は、超イオン導電体ではない物質に比べて分散の小さいフォノン分散曲線を示す[18] (1.1.4.参照)。この平らなフォノンバンドは、多くのフォノンモードがほぼ同じエネルギーを持っていることを意味する。また、注目すべき超イオン導電体の特徴は、結合によって決まるエネルギー障壁が低く、多くのイオンが共同で移動することである。この集団移動は同位相振動が含まれることを示す。これは、イオン拡散に様々なフォノンモードが参加することと関係しており、超イオン導電体の集団運動をもたらす。従って、当モデルは、フォノンの助けを借りて、低いエネルギー障壁をイオンが集団的に越えることを示唆する。

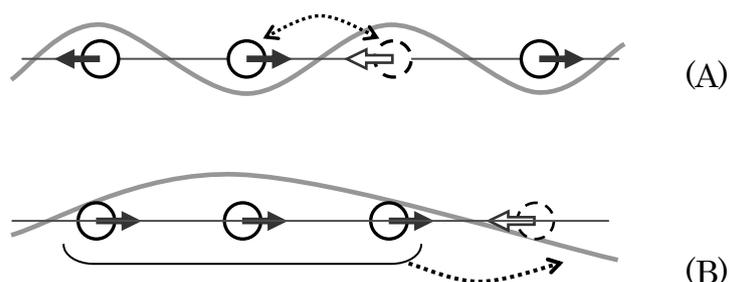


Fig. 4.4. イオン拡散のイメージ。(A) 短波長フォノンによるイオンの空孔へのジャンプ。各イオンは単独で拡散する。(B) 長波長フォノンの要素を含んだイオンの集团的移動。

以上の考察をもとに、モデルから次のような予測が立てられる。

- (1) イオン導電性の高い物質ほど、 Q/E_a の値が大きい。
- (2) アルカリハライドのようなイオン結晶における拡散では、短波長フォノンによる寄与が主要であり、イオンは単独で拡散し、輸送熱が小さい。
- (3) 温度上昇によって、大きな群速度をもった様々なフォノンモードがイオン拡散に参加する。その結果、 Q/E_a の値は温度と共に増加する。

これらの予想との妥当性を検証するため、それぞれの予想に対してデータを集め、モデルと実験との比較を行った結果を次に示す。

4.3. 実験値との比較

4.3.1. Q/E_a とイオン伝導度

Fig. 4.5.は Q/E_a とイオン伝導度の関係を示す。各物質のイオン伝導度、活性化エネルギー、輸送熱は温度400~500Kにおける実験値である[11,19-21]。4.2.2.の議論と式(4.11)で示されるモデルの結果は、イオン導電体において集団運動の度合いが増加するに従って、 Q/E_a が大きくなることを示している。実験値を見ると、AgIのイオン伝導率は、555Kで $\sigma_{Ag} = 1.8 \text{Scm}^{-1}$ と $Q/E_a \approx 1.3$ を示すのに対し[11], AgClは $\sigma_{Ag} = 1.1 \text{Scm}^{-1}$ と $Q/E_a \approx 0.3$ である[19,20]。また、Fig. 4.5.に示すCu系の超イオン導電体も伝導性の増加と共に Q/E_a の値が大きくなっている。これら結果は、長波長フォノンによって共

同的な運動が助長され、それによって Q/E_a が大きくなるという、モデルによる予想と一致している。

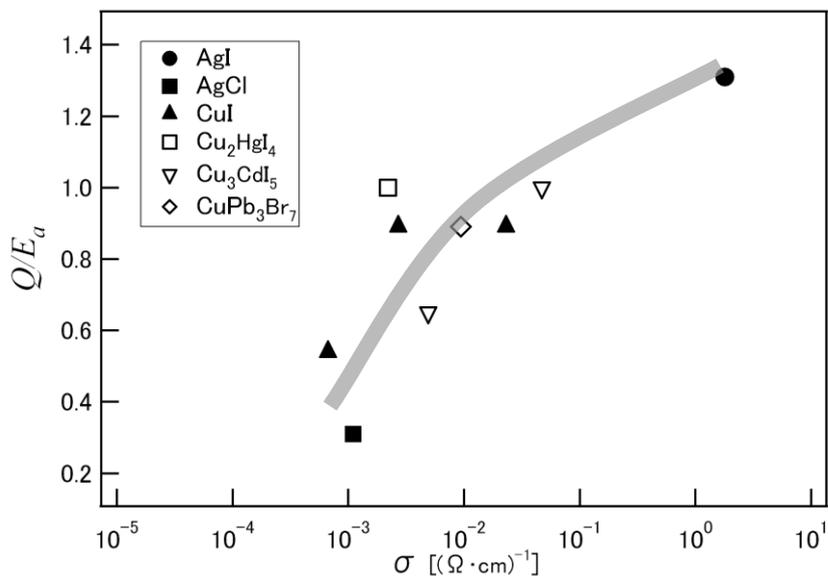


Fig. 4.5. Q/E_a とイオン伝導度の関係. 温度範囲は 400-555 [K]

4.3.2. 輸送熱 Q とイオン拡散の活性化エネルギー E_a

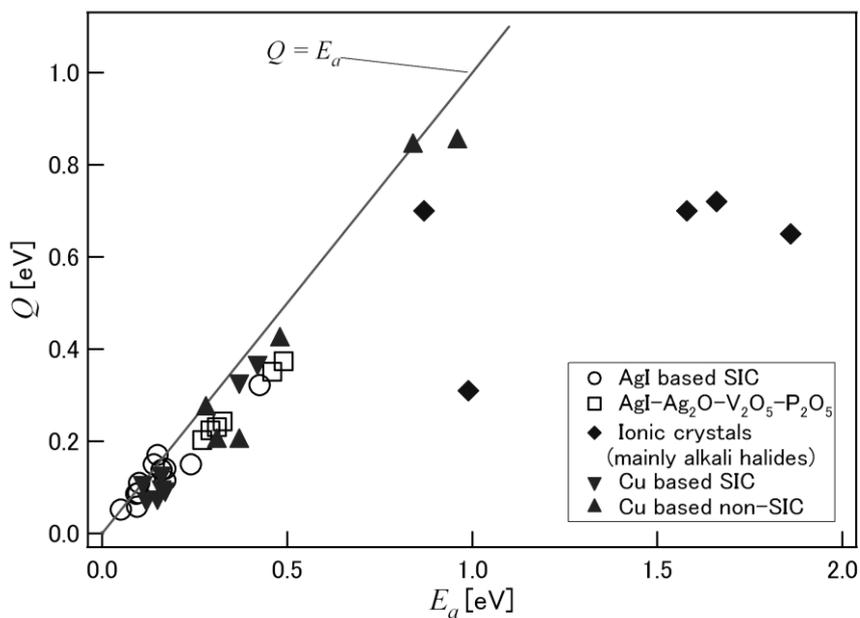


Fig. 4.6. イオン導電性を示す物質の輸送熱と活性化エネルギーの関係

Fig. 4.6.に、イオン導電性を示す物質の輸送熱と活性化エネルギーの関係を示す。 Q と E_a は同じ温度に対するデータであるが、物質によってその温度は異なる。図中の直線は $Q = E_a$ を表す。AgI を含む超イオン導電体 (SIC; ○) は α -AgI, Ag_4RbI_5 , $\text{Ag}_4\text{NH}_4\text{I}_5$, Ag_4KI_5 , $\text{Ag}_{1.1}\text{Hg}_{0.3}\text{Se}_{1.4}\text{I}_{0.9}$, α - Ag_2HgI_4 などである[10]。4元系非晶質固体電解質である $\text{AgI}\cdot\text{Ag}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_5\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ (□) [22]は、非常に高いイオン導電性をもち、 $Q = E_a$ の関係に従う。Cu を含む超イオン導電体 (▲, ▼) は、Fig. 4.5.で挙げたような物質である[21]。多くの超イオン導電性固体は、温度増加に伴い低伝導相 (β) から高伝導相 (α) へ相転移する。Fig. 4.6.から、物質による系統性があることがわかる。超イオン導電体は、 $Q = E_a$ を示す線の近くにあるが、アルカリハライドのような典型的なイオン結晶は線から離れている。イオン結晶は超イオン導電体に比べ、活性化エネルギーが大きい。Fig. 4.6.にみられる物質の傾向は 4.2.2.の理論予測(2)を裏付けているといえる。また、銅ハライド系の輸送熱は、銀ハライド系より比較的大きい。これは、銅化合物は混合伝導を示すことと関係していると思われる。

輸送熱とイオン輸率の関係は、

$$Q = \frac{eT}{t_+}(-\theta + H). \quad (4.12)$$

と表される[10]。ここで e は可動イオンの電荷、 T は温度、 t_+ はカチオンのイオン輸率、 θ はポテンシャル差に比例する熱起電力、 H は電極に関連する項である[10,23]。式(4.12)からイオン輸率の減少は輸送熱の増加につながることを示す。

銀ハライド系超イオン導電体の電子伝導度は、イオン伝導度に比べてとても小さいので無視できる。また、 Ag^+ のイオン輸率はほぼ1である[10]。一方、銅ハライド系化合物のイオン輸率は、銀系に比べて小さい[10,24,25]。これに関して、Wagner[24]は、銅ハライド系物質では573K以下で電子伝導は無視できないことを示している。また、イオンおよび電子の伝導度について、高橋らの測定によると[25]、500Kにおける $\text{CuI}\cdot\text{CdI}_2$ の電子伝導度は $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ 程度であるのに対して、 $\text{AgI}\cdot\text{CdI}_2$ では $10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$ 程度になると報告しており、Cu系導電体とAg系導電体では電子伝導度が 10^5 倍程度違うことがわかる。

4.3.3. Q/E_a の温度依存性

Table 4.1. に Q/E_a 値の温度依存性を示した. 各物質とも, 温度と共に Q/E_a が増加している. モデルによると, 温度の上昇に伴って大きな群速度をもつフォノンモードがイオン拡散に参加し始め, その結果, l や Q/E_a の値が増加する.

興味深いのは, $\text{Cu}_{16}\text{Rb}_4\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ のような Cu 導電体系化合物では, CuI に比べ低温で大きい Q/E_a の値を示すことである. これは, 強いイオン結合性をもつ RbI を銅ハライドに混ぜることによってイオンが動きやすい状況になるという, 結合揺らぎモデル[26]の観点からも理解できる. イオンが動きやすいということは, 活性化エネルギーが低いことを意味する. これは, 超イオン導電体の特徴の1つであり, モデルにおける集団運動とつながる.

Table 4.1. Q/E_a 値の温度依存性

Compound	$T(\text{K})$	Q/E_a	Phase
CuI	435	0.54	non-SIC
	572	0.89	non-SIC
Cu_3CdI_5	395	0.65	non-SIC
	470	1.00	non-SIC
$\text{Cu}_7(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{CH}_3)\text{Br}_8$	322	0.63	SIC
	372	0.88	SIC
$\text{Cu}_{16}\text{Rb}_4\text{I}_7\text{Cl}_{13}$	360	0.63	SIC
	437	0.81	SIC

4.4. 章のまとめ

イオン導電体の熱電効果に関して, 熱起電力測定から求められる輸送熱 Q と活性化エネルギー E_a の関係を議論した. 本研究では, イオン導電体における輸送熱の理論的モデルを提案した. モデルによると, どのようなフォノンがイオンの拡散に寄与するかによって, Q と E_a の関係が決まる. モデルを基にイオン輸送メカニズムを検討することにより, いくつかの予測が立てられる. この予想の妥当性を検証するためモデル

第4章

と実験との比較を行った．具体的には以下の通りである．輸送熱 Q とイオン伝導度 E_a の関係から，イオン導電性の高い物質は $Q = E_a$ 線付近に位置し，伝導性の低い物質は $Q < E_a$ 側に逸脱する． Q/E_a の値は，温度と共に増加する．モデルから，これらの振る舞いは様々なフォノンがイオンの拡散に寄与することと関係している．以上のことを検証し，モデルからの予想は実験結果と一致していることを明らかにした．

Appendix

1.6.1.項の式(1.27)で示したように，ゼーベック係数（熱起電力） θ は，温度差 dT と熱起電力 dV を用いて， $\theta = dV/dT$ と書き表される．Shahiによると[10]，イオン導電体の熱起電力は

$$\theta = \theta_{\text{hom}} + \theta_{\text{het}}, \quad (4.13)$$

と書ける．ここで， θ_{hom} は系（イオン導電体）のポテンシャル差に比例する熱起電力， θ_{het} は電極と系の界面で生じる熱起電力であり，それぞれ以下のように書ける．

$$\theta_{\text{hom}} = -\frac{t_r \text{grad} \mu_r}{e_r \text{grad} T} - \frac{t_r q_r}{e_r T}, \quad (4.14)$$

$$\theta_{\text{het}} = -\frac{\text{grad} \mu_r}{e_r \text{grad} T} + H. \quad (4.15)$$

ここで， t_r は輸率， r はキャリアのタイプ（アニオン，カチオン，空孔）， e_r はキャリアの電荷， μ_r は電位差， q_r は輸送熱， H は単位体積あたりのイオンのサイト数やエンタルピーなどを含む項である．これらの式は，原子・空孔が移動する流れの式から導出される．超イオン導電体の熱起電力 θ_{hom} は，電子伝導が無視できる場合，イオン輸率を $t_r = 1$ として単純化すると，

$$\theta_{\text{hom}} = -\frac{\text{grad} \mu_i}{e \text{grad} T} - \frac{Q}{eT}, \quad (4.16)$$

と表される．しかし，その仮定が成立しない，すなわち電荷を運ぶものがイオンだけではないような場合には，式(4.14)に示したように輸率に応じて起電力は変化する．

参考文献

- [1] S. Taniguchi and M. Aniya, *Solid State Ionics* 180 (2009) 467.
- [2] I. Terasaki, *Phys. Rev. B* 56 (1997), R12865.
- [3] X. Y. Huang, Y. Miyazaki and T. Kajitani, *Solid State Commun.* 145 (2008) 132.
- [4] A. Weidenkaff, R. Robert, M. Aguirre, L. Bocher, T. Lippert and S. Canulescu, *Renewable Energy* 33 (2008) 342.
- [5] V. Sen, N. Panwar, A. Rao, C. K. Hsu, Y. K. Kuo and S. K. Agarwal, *Solid State Commun.* 145 (2008) 86.
- [6] E. V. Tsipis, V. V. Kharton, N. V. Vyshatko, J. R. Frade and F. M. B. Marques, *Solid State Sci.* 7 (2005) 257.
- [7] U. Röder-Roith, F. Rettig, T. Röder, J. Janek, R. Moos and K. Sahner, *Sens. Actuators, B* 136 (2009) 530.
- [8] V. V. Kharton, E. V. Tsipis, I. P. Marozau, A. P. Viskup, J. R. Frade and J. T. S. Irvine, *Solid State Ionics* 178 (2007) 101.
- [9] A. L. Shaula, V. V. Kharton, N. P. Vyshatko, E. V. Tsipis, M. V. Patrakeev, F. M. B. Marques and J. R. Frade, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 489.
- [10] K. Shahi, *Phys. Status Solidi (a)* 41 (1977) 11.
- [11] M. Kusakabe, M. Arai, Y. Ito, S. Tamaki, *Solid State Ionics* 121 (1999) 295.
- [12] M. J. Rice and W. L. Roth, *J. Solid State Chem.* 4 (1972) 294.
- [13] S. M. Girvin, *J. Solid State Chem.* 25 (1978) 65.
- [14] G. D. Mahan, *Phys. Rev. B* 14 (1976) 780.
- [15] S. Taniguchi and M. Aniya, *Thermochimica Acta* (2011) in press.
- [16] S. A. Rice, *Phys. Rev.* 112 (1958) 804.
- [17] P. G. Shewmon, "Diffusion in Solids", McGraw-Hill, New York 1963.
- [18] H. Bilz and W. Kress, "Phonon Dispersion Relations in Insulators", Springer Verlag, 1979.
- [19] H. C. Abbink and D. S. Martin, Jr., *J. Phys. Chem. Solids* 27 (1966) 205.
- [20] J. Corish and P. W. M. Jacobs, *J. Phys. Chem.* 6 (1973) 57.
- [21] O.P. Srivastava, A.K. Srivastava, H.B. Lal, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 1763.

第 4 章

- [22] P. Sathya Sainath Prasad, A. N. Durga Rani and S. Radhakrishna, *J. Mater. Sci. Lett.* 9 (1990) 284.
- [23] A. R. Allnatt, A. V. Chadwick, *Chem. Rev.* 67 (1967) 681.
- [24] J. B. Wagner, C. Wagner, *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 1597.
- [25] T. Takahashi and O. Yamamoto, *Denki Kagaku* 31 (1963) 678.
- [26] M. Aniya, *Solid State Ionics* 50 (1992) 125.

第5章

ペロブスカイト型酸化物のイオン伝導と電子伝導特性

第2章および第3章では、イオン伝導と熱膨張の関係について議論した。この章では、ペロブスカイト型酸化物におけるイオン伝導と電子伝導特性の関係について議論する。単純ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 の電子伝導は、遷移金属の d 電子の局在性・非局在性によって特徴づけられることが知られている（第1章参照）。この分類法を、複合ペロブスカイト酸化物 $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3-\delta}$ に拡張する。また、複合化合物における電子の局在性と酸素イオン伝導との関係を探り、電子伝導特性がイオン拡散にどのような影響を与えるのかを明らかにする。

5.1. 背景

エネルギー変換材料や触媒など、様々な応用で注目されているペロブスカイト型酸化物は、電子・イオンの混合導電性材料として多くの研究がなされている[1-4]。材料の性能を高めるために、イオンおよび電子伝導といった電気的特性を理解することは重要である。

第1章で述べたように、遷移金属酸化物 ABO_3 の電子伝導の大まかな特徴は、陽イオンの有効原子価 Z_i やイオン半径 r_i を用いて遷移金属の d 電子の局在性によって特徴づけられることが知られている[5]。Kamata らはペロブスカイト酸化物中の陽イオンのクーロンポテンシャル Ze^2/r が B-O-B 間の共有性と密接に関係する[6]ことに注目し、 Z_A/r_A と Z_B/r_B を用いて様々なペロブスカイト化合物における電気的性質の分類を行った。

一方、燃料電池電極として利用される複合ペロブスカイト型酸化物は電子伝導性だけでなく、A原子やB原子の置換によって生じた欠陥のために酸素イオン導電性を示す。高いイオン導電性は、カチオン・アニオン間の化学結合に関係しており、d電子の性質に依存していると予想される。 ABO_3 における分類法を、 $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3-\delta}$ に拡張すると、複合酸化物の電子伝導性とイオン伝導の間にはどのような関係があるのか、電子伝導によってイオンはどのような影響を受けるのかを明らかにする。また、電子伝導度とイオン伝導度の関係について結晶構造の観点から議論する。

5.2. 結果と考察

5.2.1. 電子の局在性・非局在性

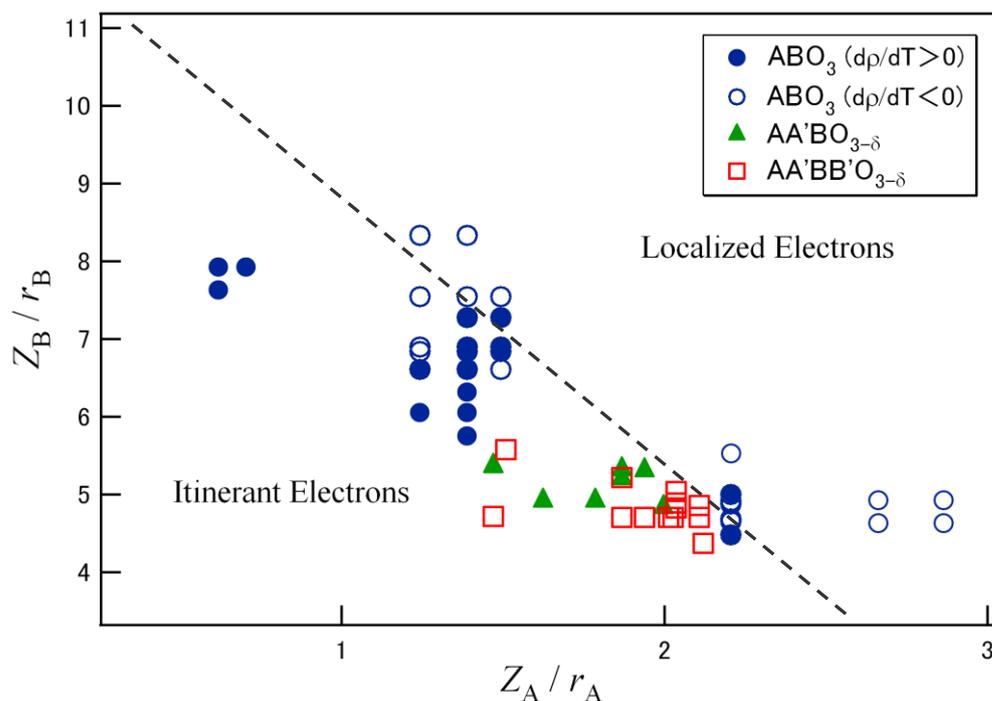


Fig. 5.1. ペロブスカイト酸化物の電子伝導特性

Fig. 5.1.にペロブスカイト型酸化物 ABO_3 と $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3-\delta}$ ($A, A' = La, Pr, Sr / B, B' = Fe, Co, Mn$)における電子伝導特性を示す。●と○は ABO_3 、▲は $A_{1-x}A'_xBO_{3-\delta}$ 、□は $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3-\delta}$ である。点線はd電子の局在・非局在の境界

線を表しており、 ABO_3 の分類[5]に基づいて引かれている。複合ペロブスカイト酸化物の Z_A/r_A と Z_B/r_B を決めるに当たって、イオン原子価 Z_i とイオン半径 r_i は組成比や欠陥量を踏まえた平均値を用いた。B サイトイオンの Fe, Co, Mn は混合原子価状態をとることが予想されることから、 Z_B は酸素欠陥量 δ と電荷中性を考慮して決定した。イオン半径は Shannon の値[7]を用いた。Fig. 5.1.から、複合ペロブスカイト酸化物 $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3-\delta}$ は境界線近くの非局在側に位置することが分かる。次に、この Z_i/r_i を用いた分類とイオン伝導度との関係を示す。

5.2.2. 電子伝導特性とイオン伝導度

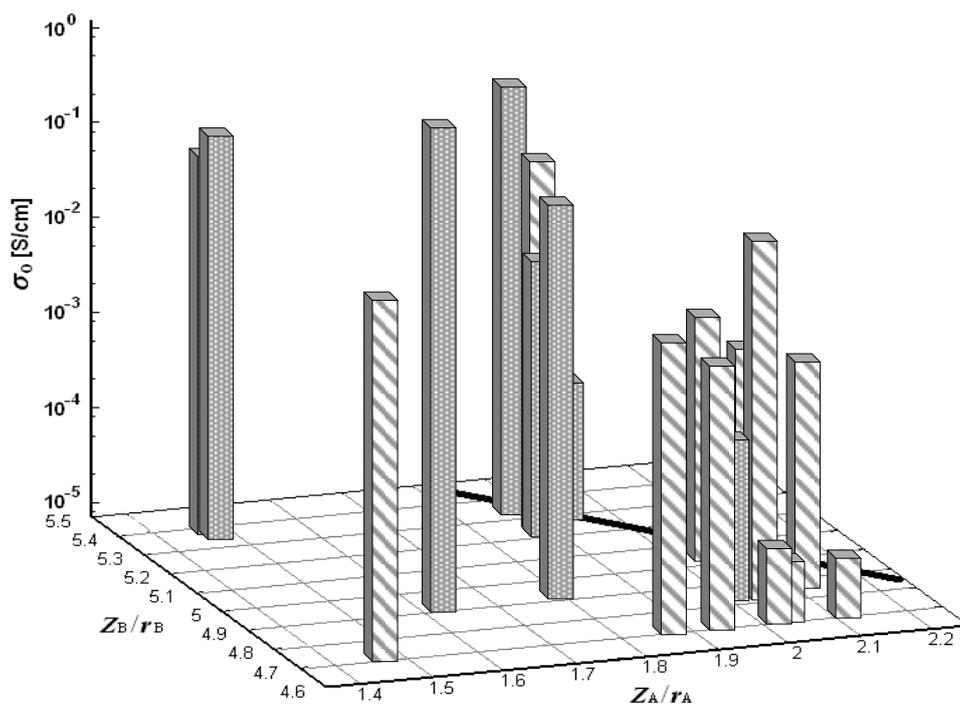


Fig. 5.2. 複合酸化物における電子伝導の性質とイオン伝導度(800°C)の関係

Fig. 5.2.に、カチオンのポテンシャルパラメータ Z_A/r_A と Z_B/r_B を用いた分類 (Fig. 5.1.) と酸素イオン伝導度 σ_O [8] の関係を示す。グレー棒グラフは $A_{1-x}A'_xB_{1-y}O_{3-\delta}$ 、斜線は $A_{1-x}A'_xB'_yO_{3-\delta}$ であり、底面上のラインは局在・非局在の境界を表す。Fig. 5.3. では、パラメータ Z_i/r_i とイオン伝導度の関係を A イオンと B イオンそれぞれに対し

て示した. Fig. 5.2.及び Fig. 5.3.から, Z_A/r_A 値の減少に従ってイオン伝導度が増加することが分かる. 一方, Z_B/r_B については目立った傾向は見られない. Z_A/r_A とイオン伝導度の間には相関があるが, 複合ペロブスカイト酸化物は局在・非局在の境界線付近に位置する. この結果は, 結合のイオン性と共に, ある程度の電子の広がりがあることがイオン拡散において重要であることを示唆する. このことは, 結合の揺らぎの観点からも理解することができる[9].

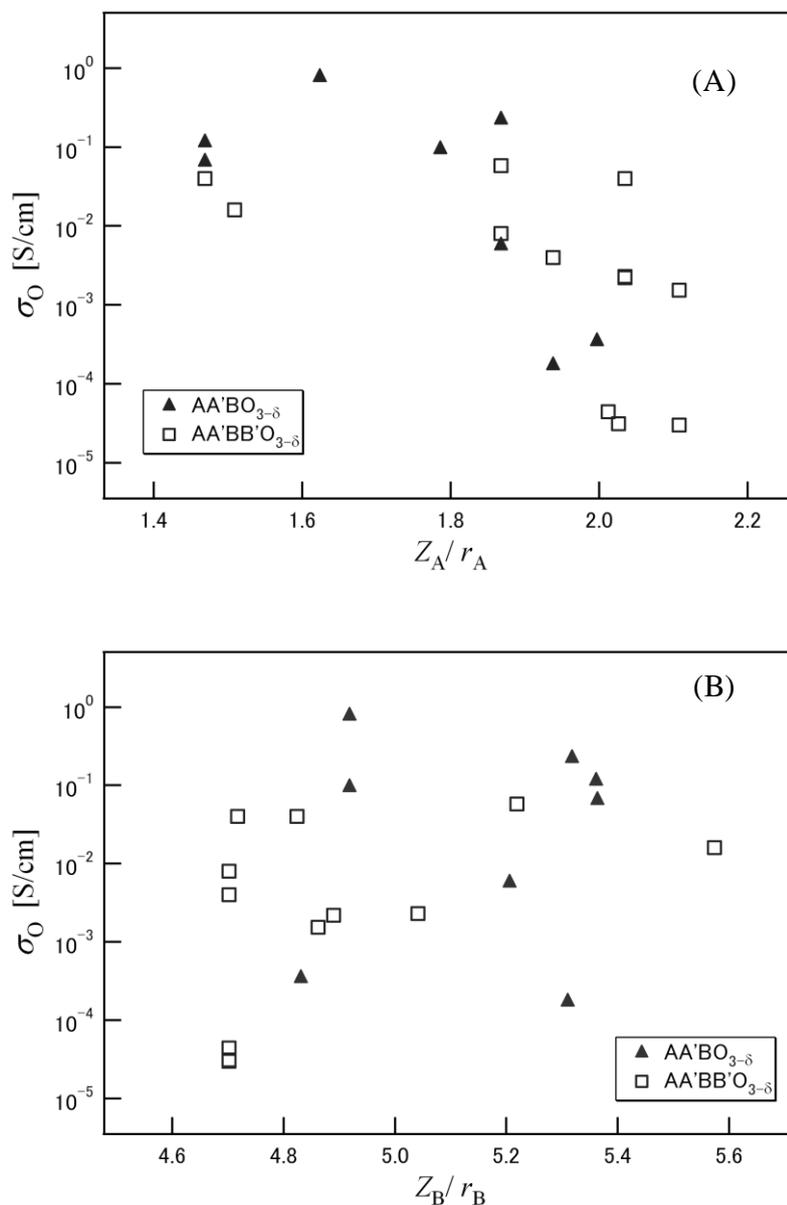


Fig. 5.3. カチオンのポテンシャルパラメータ Z_i/r_i とイオン伝導度
 ((A) は A イオン Z_A/r_A , (B) は B イオン Z_B/r_B)

以上の結果は、複合ペロブスカイト酸化物における電子伝導の性質がイオン伝導に影響を及ぼすことを示唆している。

5.2.3. 電気伝導度と結晶構造

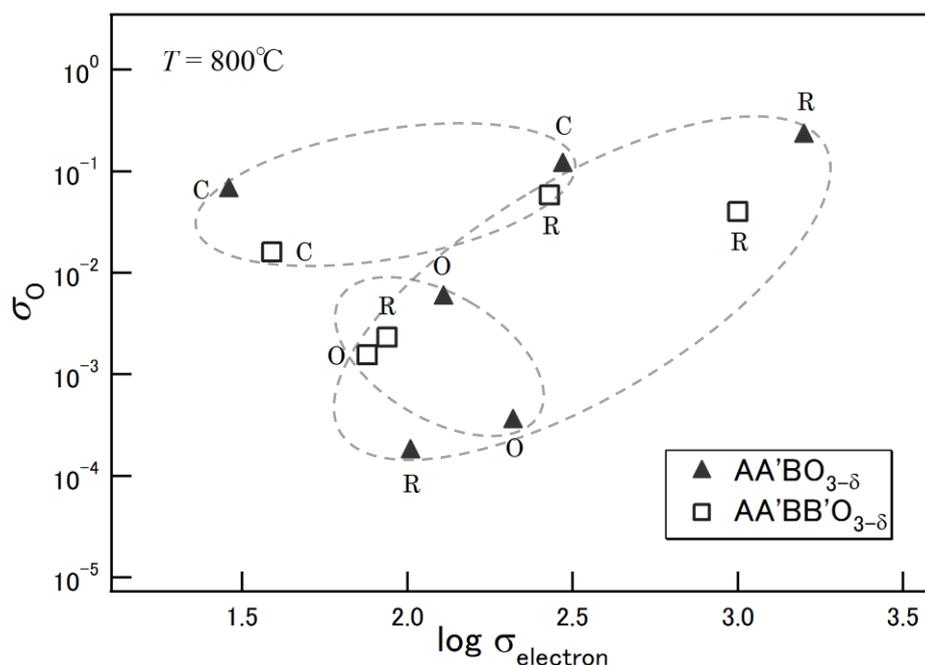


Fig. 5.4. 電子伝導度とイオン伝導度の関係と結晶構造

酸素イオン伝導度と電子伝導度の関係を Fig. 5.4.に示す. ここで, 図中の C は cubic (立方晶), R は rhombohedral (三方晶), O は orthorhombic (斜方晶) を表す. $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_{3-\delta}$ \blacktriangle と $\text{A}_{1-x}\text{A}'_xB_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_{3-\delta}$ \square は広く分布しており, 全体を通しての系統的な振舞いは見られない. しかしながら, 結晶構造に基づいて分類すると, 三方晶系化合物において比例関係が見られる. この関係の正確な起源はまだ不明だが, 結合揺らぎモデルの概念[9]から, 酸素の分極率と関係があるように思われる. モデルによると, イオン伝導度は電子伝導特性と関係がある. Fig. 5.4.においてもう1つ注目すべき点は, 三方晶よりも立方晶構造の方がイオン伝導度は高いことである.

5.3. 章のまとめ

ペロブスカイト型酸化物におけるイオン伝導と電子輸送特性の関係を議論した。遷移金属酸化物 ABO_3 の電子伝導の特徴は、クーロンポテンシャル Ze^2/r に比例する Z_A/r_A と Z_B/r_B を用いて分類できることが知られている。この分類法を複合酸化物 $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_{3-\delta}$ に拡張すると、複合ペロブスカイトは電子の局在・非局在性の境界線付近の非局在側に位置することを見出した。一方、電子の分類と酸素イオン伝導度との関係から、 Z_A/r_A 値の増加に従って酸素イオン伝導度が減少することを示した。以上の結果は、複合ペロブスカイト酸化物における電子伝導の性質がイオン伝導に影響を及ぼすことを示唆している。また、結晶構造の観点から電気伝導度を見ると、三方晶系化合物において電子伝導度とイオン伝導度との間に相関があることが分かった。

参考文献

- [1] D. M. Bastidas, S. Tao and John T. S. Irvine, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 1603.
- [2] A. Weidenkaff, R. Robert, M. Aguirre, L. Bocher, T. Lippert and S. Canulescu, *Renewable Energy* 33 (2008) 342.
- [3] A. L. Shaula, V. V. Kharton, N. P. Vyshatko, E. V. Tsipis, M. V. Patrakeev, F. M. B. Marques and J. R. Frade, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 489.
- [4] V. V. Kharton, E. V. Tsipis, I. P. Marozau, A. P. Viskup, J. R. Frade and J. T. S. Irvine, *Solid State Ionics* 178 (2007) 101.
- [5] K. Kamata and T. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn* 35 (1973) 1558.
- [6] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* 100 (1955) 564.
- [7] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751.
- [8] H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stöver and A. Ahmad-Khanlou, *Solid State Ionics* 138 (2000) 79.
- [9] M. Aniya, *Solid State Ionics* 50 (1992) 125.

第6章 総括

6.1. 本研究のまとめ

本論文では、以下のことを示した。

(1) ペロブスカイト型酸化物の熱膨張とイオン伝導を化学結合論の観点から議論し、その関係を明らかにした。計算結果から、可動イオンの動きやすさは物質内の各結合の違いによって変化し、結合の安定性によって熱膨張率やイオン伝導度の大きさが決まることを示した。また、構造のトレランスファクターおよび自由体積は、イオン度の差に比例することを示した。

(2) 原子間ポテンシャルを用いた活性化エネルギーの理論的モデルを提案し、イオン導電体の熱膨張率とイオン伝導率の具体的な結びつきを示した。モデルと実験結果との比較を行い、ペロブスカイト型酸化物を始め、イオン導電性を示す様々な物質群が得られた関係式に従うことを示した。モデルをもとに実験値を解析し、各物質群の相関から見積られる粒子の振動エネルギーはイオン拡散の活性化エネルギーとほぼ同じ値をもつことを示した。

(3) イオン導電体の熱電効果に関して、熱起電力測定から求められる輸送熱 Q と活性化エネルギー E_a の関係を議論した。本研究で提案しているイオン導電体における輸送熱の理論的モデルによると、どのようなフォノンがイオンの拡散に寄与するかによって、 Q と E_a の関係が決まる。モデルを基にイオン輸送メカニズムを検討することにより、いくつかの予測が立てられる。この予想との妥当性を検証するためモデルと実験との比較を行い、モデルからの予想は実験結果と一致していることを明らかにした。

(4) ペロブスカイト型酸化物におけるイオン伝導と電子輸送特性の関係を議論した。単純ペロブスカイト ABO_3 の電子伝導は、遷移金属の d 電子の局在性によって特徴づけられることが知られている。この分類法を複合酸化物 $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3-\delta}$ に拡張し、複合ペロブスカイトは電子の局在・非局在性の境界線付近の非局在側に位置することを見出した。一方、電子の分類と酸素イオン伝導度との関係から、 Z_A/r_A 値の増加に従って酸素イオン伝導度が減少することを示した。以上の結果は、複合ペロブスカイト酸化物における電子伝導の性質がイオン伝導に影響を及ぼすことを示唆している。

6.2. 今後の課題と展望

(1) ~ (4) の各テーマにおける今後の課題を、以下に挙げる。

(1)

- ・イオン伝導性を示す他の複合結晶における化学結合を調べ比較する。
- ・アニオン導電体とカチオン導電体の違いを明らかにする。
- ・原子間ポテンシャルを用いた議論(2)との関連を探る。

(2)

- ・構造に基づく詳細な分類を行い、各物質におけるポテンシャルの違いを考察する。
- ・ポテンシャル中での振動エネルギーとフォノンの具体的な結びつきを明らかにする。

(4)

- ・取り扱ってない複合ペロブスカイト酸化物のデータ収集・分析をし、結合のイオン性と電子の広がりについて、まとめの検証を行う。
- ・イオン伝導度と電子伝導度の関係と結晶構造のつながりを明らかにする。

イオン伝導メカニズムや熱的振舞いを微視的観点から明らかにすることは、物質の性質を制御し、利用するために必要不可欠である。本研究を発展させることで、より複雑な系に対する物性の理解や、新規物質、新しい性質の出現に繋がる可能性がある。

謝辞

本研究は、著者が熊本大学大学院自然科学研究科理学専攻博士後期課程在学中に、同専攻 安仁屋勝教授の指導のもと行ったものです。安仁屋先生には、指導教官として多くのご支援と温かいご指導を賜りました。研究を通して様々な機会を与えて頂いたことによって、私自身の未熟さを実感し視野を広げることができたことは、今後の糧になるものです。心より感謝と敬意の意を申し上げます。

学位論文審査において、熊本大学の伊藤喜久男教授、市川聡夫教授、下條冬樹教授、吉朝朗教授に、貴重なご助言を頂くとともに本論文の細部にわたりご指導をいただきました。深く感謝申し上げます。

博士課程在学中、同研究室同期の犬童貴樹氏をはじめ、池田祥典君、貞国治人君、留学生の Ndeugueu Jean Leopold 氏、Sahara さん他、研究室のみなさんの存在は、研究を進めていく上で大きな励みとなりました。心より感謝いたします。

学会活動を通して、ご意見・ご助言をいただいた多くの先生方に感謝申し上げます。

本研究の一部は、熊本大学グローバル COE プログラム（衝撃エネルギー工学グローバル先導拠点）研究拠点形成費によって行われました。さらに、グローバル COE を通して出会った先生方とメンバーの皆様に、数多くのご助言をいただきましたこと、感謝申し上げます。

また、研究を進めるにあたり多くのご支援やご協力を頂きながら、ここにお名前を記すことが出来なかった方々に心より感謝申し上げます。

最後に、温かく見守り辛抱強く支援してくれた家族に心からの謝意を記します。